



DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN CHIMICA  
INDUSTRIALE

TESI DI LAUREA MAGISTRALE

Correlazione struttura-proprietà di plastomeri 1-butene/etilene

Relatore: Prof. Antonio Marigo

Correlatore: Dott. Stefano Spataro

Controrelatore: Prof.ssa Giulia Licini

LAUREANDA: ELISA FASSONE

ANNO ACCADEMICO 2012/2013



## INDICE

<b>INTRODUZIONE</b>	<b>5</b>
<b><i>Capitolo 1</i> IL POLI-1-BUTENE</b>	<b>7</b>
1.1. Introduzione	7
1.2. Tatticità	8
1.3. Polimorfismo	9
1.4. Sintesi	12
1.5. Proprietà e applicazioni	14
1.6. Copolimeri C <sub>4</sub> C <sub>2</sub>	15
1.6.1. Proprietà	15
<b><i>Capitolo 2</i> LE TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE</b>	<b>17</b>
2.1. Diffrazione dei raggi X	17
2.2. Spettroscopia infrarossa	22
2.3. Analisi termiche	22
2.4. Spettroscopia di risonanza magnetica nucleare	24
2.5. Determinazione della distribuzione dei pesi molecolari	26
2.6. Determinazione della densità	26
2.7. Determinazione del Melt Flow Rate	26
2.8. Prove meccaniche	27
2.9. Microscopia elettronica in trasmissione	30
2.10. Microscopia di forza atomica	30
<b><i>Capitolo 3</i> I CAMPIONI STUDIATI</b>	<b>33</b>
<b><i>Capitolo 4</i> I RISULTATI SPERIMENTALI</b>	<b>37</b>

4.1. Studio strutturale e morfologico	<b>37</b>
4.1.1. Analisi WAXD e SAXS	<b>37</b>
4.1.2. Analisi FT-IR	<b>40</b>
4.1.3. Analisi DSC	<b>48</b>
4.1.4. Analisi NMR-SS	<b>53</b>
4.1.5. Analisi TEM	<b>62</b>
4.1.6. Analisi AFM	<b>68</b>
4.2. Studio del fenomeno legato alla struttura	<b>75</b>
4.2.1. Prova Cut&Stick	<b>75</b>
4.2.2. Analisi FT-IR ATR	<b>77</b>
4.3. Confronto dei risultati ottenuti con le diverse tecniche utilizzate	<b>83</b>
<b>CONCLUSIONI E PROSPETTIVE</b>	<b>87</b>
<b>BIBLIOGRAFIA</b>	<b>89</b>
<b>RINGRAZIAMENTI</b>	<b>91</b>

## INTRODUZIONE

In questo lavoro di tesi sono state studiate la struttura e la morfologia di plastomeri 1-butene/etilene (C4C2) prodotti mediante catalisi metallocenica, sia da impianto pilota sia da impianto industriale. Le informazioni ottenute sono state correlate alle proprietà finali di questa nuova classe di materiali, che possono essere utilizzati per applicazioni esterne, in edilizia e costruzioni, per imballaggi alimentari ed in generale come materiali in competizione con i tradizionali elastomeri termoplastici (TPE).

Questa nuova classe di materiali combina un'alta flessibilità con una buona elasticità ed un'elevatissima duttilità. Possono essere trasformati direttamente o utilizzati come agenti modificanti nei polimeri. Per la loro fluidità e stabilità in processo questi materiali possono essere convertiti in film, profilati, contenitori e in generale in tutti quei manufatti provenienti dai processi di trasformazione utilizzati per le poliolefine tradizionali.

A dispetto di questo buon bilancio di proprietà e versatilità di uso, esistono alcuni aspetti critici da gestire nella produzione di questi materiali, soprattutto nella parte di finitura. Inoltre la comprensione più dettagliata della struttura e della morfologia di queste poliolefine potrebbe aprire nuove prospettive per lo sviluppo e le applicazioni dei prodotti.

I plastomeri si presentano morfologicamente omogenei, grazie alla buona randomizzazione delle catene polimeriche e alla stretta distribuzione dei pesi molecolari, ottenute con il catalizzatore metallocenico. Le zone amorfe e cristalline del polimero non sono immiscibili e distinte, come in un copolimero eterofasico, ma sono indistinguibili. Si differenziano esclusivamente per l'organizzazione delle catene polimeriche, dato che la loro composizione è uguale.

Questa struttura permette di avere un'ottima combinazione di proprietà plastiche ed elastiche che porta a definire questi copolimeri C4C2 dei plastomeri.

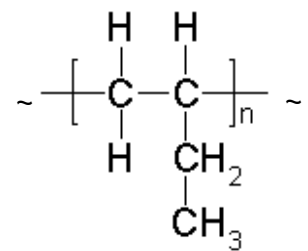
Per raggiungere lo scopo della tesi è stata indagata la struttura allo stato solido di questi materiali. Si sono utilizzate tecniche di diffrazione di raggi X, risonanza magnetica nucleare allo stato solido (NMR SS), spettroscopia infrarossa (FTIR e ATR) e calorimetria differenziale a scansione (DSC). Lo studio morfologico è stato affrontato con tecniche di microscopia elettronica in trasmissione (TEM) e microscopia di forza atomica (AFM).

I dati raccolti hanno implementato le informazioni già note per arrivare a una conoscenza più approfondita dei materiali esame di studio.

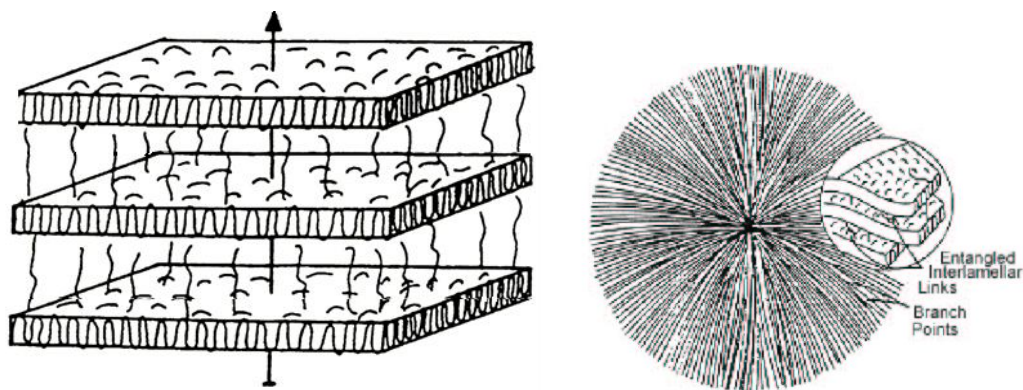
## ***Capitolo 1* IL POLI-1-BUTENE**

### **1.1.Introduzione**

Il poli-1-butene (PB-1) isotattico è un polimero semicristallino lineare ad alto peso molecolare, di struttura:



Ogni polimero semicristallino esibisce una gerarchia morfologica. Le catene polimeriche ripiegandosi formano le lamelle, le quali a loro volta si organizzano in cataste lamellari (Figura 1). Le zone prive di organizzazione sono dette amorfe. Una organizzazione superiore si ottiene quando da un nucleo centrale le lamelle si dipartono radialmente. In questo modo si formano gli sferuliti (Figura 1), aggregati tridimensionali di unità cristalline.



**Figura 1: Struttura delle cataste lamellari (a sinistra) e di uno sferulita (a destra)**

Il poli-1-butene isotattico venne sintetizzato la prima volta da Natta e collaboratori nel 1954<sup>[1]</sup>. La prima produzione industriale risale al 1964 ad Huls, Germania. Successivamente nel 1968 Mobil Oil aprì un impianto in Texas. Nel 1977 la Shell comprò dalla Witco per investire nell'estensione dell'impianto. Nel 1998 la Basell entra a far parte della Shell.

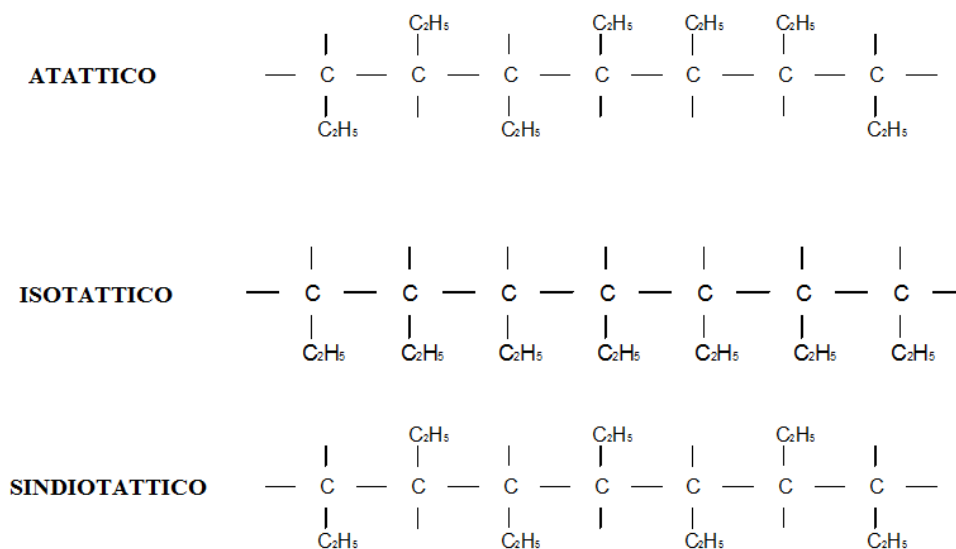
Nel 2003 Basell incomincia la nuova produzione di 45KT nell'impianto di Moerdijk in Olanda. In seguito nel 2008 l'impianto ora LyondellBasell a Moerdijk aumenta la produzione a 65 KT.

La LyondellBasell è il più importante produttore mondiale di PB-1, sia come omopolimero sia come copolimero con etilene <sup>[2]</sup>.

## **1.2. Tatticità**

Un polimero si può presentare in diverse forme tattiche. La tatticità è la configurazione stereochimica relativa tra atomi di carbonio asimmetrici (o stereogenici) adiacenti lungo la catena di un polimero. Il poli-1-butene può essere atattico, sindiotattico e isotattico; le strutture delle diverse forme tattiche sono mostrate in Figura 2. Con la tatticità cambiano le proprietà fisiche e meccaniche del polimero e di conseguenza le possibilità applicative del PB-1.



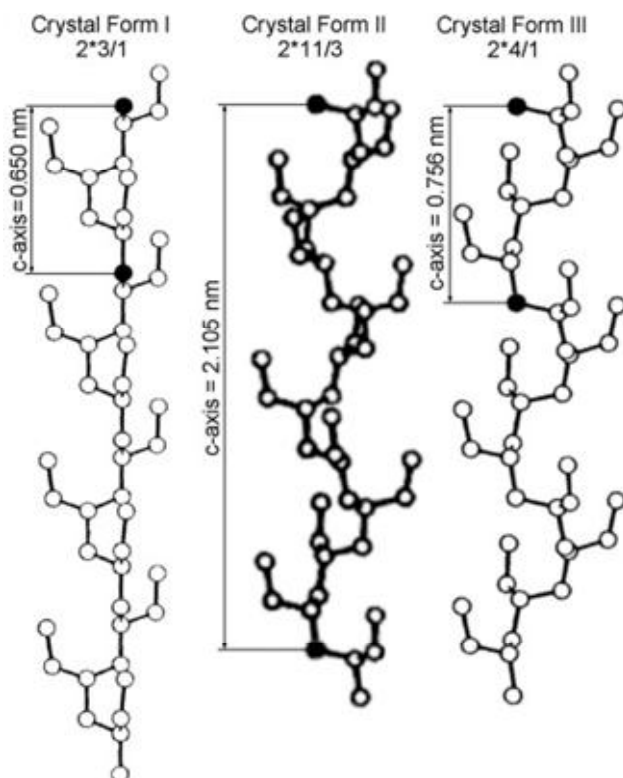


**Figura 2: Forme tattiche del poli-1-butene**

### 1.3. Polimorfismo

Il poli-1-butene isotattico può cristallizzare in diverse forme a seconda delle condizioni. Le forme polimorfe sono I, II, I', III <sup>[3][4]</sup>. La forma II si ottiene per cristallizzazione dal fuso; da questa attraverso una trasformazione solido-solido a temperatura ambiente e in alcune settimane si ottiene la forma I. Le forme I' e III cristallizzano da soluzione a seconda del solvente usato, della concentrazione e della temperatura di cristallizzazione. La forma III può trasformare in forma I' sempre attraverso una trasformazione solido-solido.

Le diverse forme si differenziano per cella cristallina, struttura delle catene (Figura 3), stabilità termodinamica, proprietà fisiche e meccaniche.



**Figura 3: Strutture delle forme cristalline del PB-1**

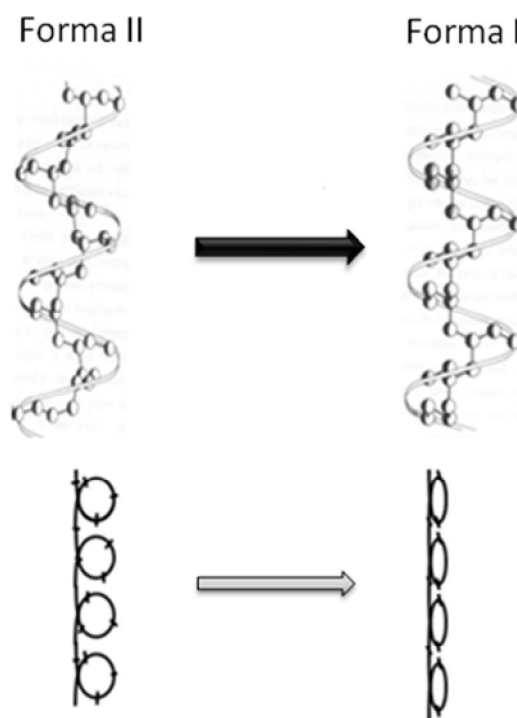
In Tabella 1 sono mostrate le principali caratteristiche delle forme cristalline del PB-1.

**Tabella 1: Forme cristalline del poli-1-butene <sup>[5]</sup>**

Forme	Parametri di cella (Å)			Unità di cella	Elica	Tm (°C)	Densità
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>				
<b>II</b>	14.85	14.85	20.6	tetragonale	11 <sub>3</sub>	118-126	0.88-0.90
<b>I</b>	17.7	17.7	6.5	esagonale	3 <sub>1</sub>	125-136	0.95
<b>III</b>	12.49	8.96	7.56	ortorombica	4 <sub>1</sub>	90-103	
<b>I'</b>	17.7	17.7	6.5	esagonale	3 <sub>1</sub>	90-100	

La forma II ha una struttura cristallina tetragonale con elica 11<sub>3</sub>. È una forma metastabile cineticamente favorita. Come già anticipato, si ottiene dal fuso ma per invecchiamento a temperatura ambiente si trasforma nella fase I termodinamicamente favorita e stabile. La forma I ha cella esagonale e elica 3<sub>1</sub>. La diversa struttura dell'elica nelle due forme implica che a seguito della trasformazione di fase la lunghezza delle catene aumenta del 14% e la sezione trasversale diminuisce del 10% (Figura 4). La trasformazione è inoltre

accompagnata da un cambiamento delle proprietà fisiche e meccaniche: per esempio in un omopolimero PB-1 aumenta la temperatura di fusione ( $T_m$ ) da 117°C (forma II) a 130°C (forma I), aumentano la densità e la cristallinità nel tempo (a causa della cristallizzazione della fase amorfa in fase I con la nascita di nuove lamelle), aumentano rigidità, resistenza, durezza e forza tensile. Il processo è controllato dalla nucleazione della nuova forma I, localizzata nei punti di distorsione delle lamelle <sup>[6][7]</sup>. La trasformazione di fase può essere velocizzata grazie a pressioni elevate, applicando sforzi di tensione, flessione o deformazioni tensili, con solventi che dissolvono PB-1 a alte temperature, con copolimeri, con nucleanti, o per stress termico <sup>[8][9][10][11][12]</sup>.

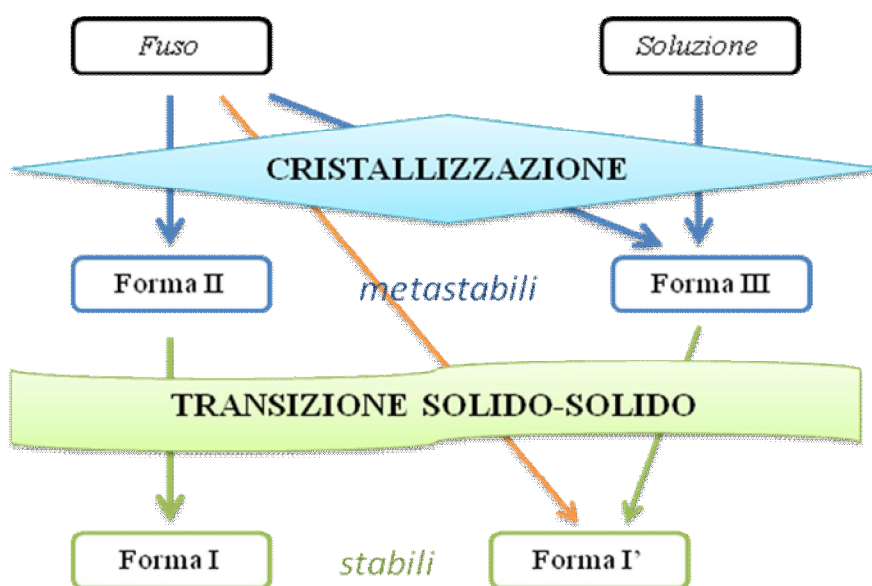


**Figura 4: Variazione delle catene di PB-1 a seguito della trasformazione “forma II  $\rightarrow$  I”**

La forma III ha una struttura ortorombica con elica  $4_1$  e cristallizza da soluzione di toluene. Si trasforma spontaneamente nella forma I' (untwinned esagonale con elica  $3_1$ ) sempre secondo una trasformazione solido-solido in poche ore a 367°K, appena sotto la sua temperatura di fusione. Anche questa trasformazione è direttamente relazionata alla stabilità conformazionale della forma iniziale e finale.

La forma I (o I') può essere ottenuta direttamente dal fuso, senza che avvenga la trasformazione  $II \rightarrow I$ , in nanocompositi a base di copolimeri 1-butene/etilene con montmorillonite <sup>[13]</sup> o aumentando i difetti delle catene di PB-1 (difetti > 3-4% mol <sup>[14]</sup>). Studi di diffrazione dei raggi X ad alto angolo (WAXD) su cristallo singolo mostrano che la forma I e la forma I' hanno la stessa cella esagonale, ma la forma I ha una struttura “twinned” mentre la I' “untwinned” <sup>[3][4]</sup>. L'unica altra differenza che si riscontra fra le due forme, da letteratura, è la temperatura di fusione ricavata da analisi DSC, che differisce di circa 15-25°C. Per questi motivi la fase I' viene definita come una forma imperfetta della forma I <sup>[14]</sup>.

In Figura 5 è mostrato come le forme cristalline del PB-1 si formino da fuso o da soluzione e come si possano convertire le une nelle altre.



**Figura 5: Relazione fra le diverse forme cristalline del PB-1**

Il polimorfismo è una interessante caratteristica del poli-1-butene ma è anche la causa del limite al suo sviluppo industriale, per la lenta cinetica della trasformazione  $II \rightarrow I$ . Per questo motivo, come già detto, sono stati sviluppati dei metodi per accelerare la trasformazione. A questa problematica si aggiunge l'alto costo delle materie prime.

## 1.4. Sintesi

Il poli-1-butene isotattico viene sintetizzato in massa con catalizzatori Ziegler-Natta o con catalizzatori metallocenici <sup>[15]</sup>.

- I catalizzatori di Ziegler-Natta impiegati sono costituiti da un pre-catalizzatore solido  $\text{TiCl}_4$ , supportato da  $\text{MgCl}_2$  microcristallino, e una soluzione di cocatalizzatore. Il pre-catalizzatore e il supporto vengono impaccati in un *carrier* che permette di dare forma e dimensione alle particelle del catalizzatore. Il cocatalizzatore ha la funzione di attivare il catalizzatore. L'isotatticità del PB-1 viene controllata con un donore esterno.

Il vantaggio dei catalizzatori supportati è un'alta produttività e l'alto grado di isotatticità che viene ottenuto nelle condizioni standard di polimerizzazione.

- Il sistema catalitico dei catalizzatori metallocenici comprende un cocatalizzatore, usato come attivante, e uno scavenger che impedisce l'avvelenamento del catalizzatore. Il catalizzatore è un metallocene-derivato cationico formato da elementi del quarto gruppo come Zr.

I catalizzatori metallocenici ("single site") permettono di ottenere:

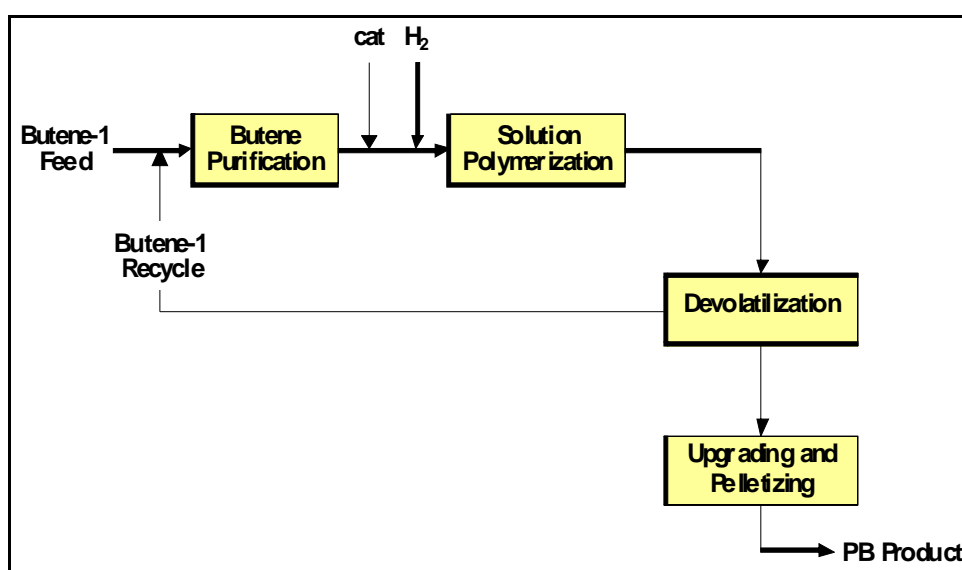
- un ottimo controllo della microstruttura della catena,
- una distribuzione random dei difetti,
- un'uniforme distribuzione intermolecolare del contenuto dei difetti,
- una stretta distribuzione dei pesi molecolari (indice di polidispersione  $\overline{M}_w/\overline{M}_n=2-3$ ),
- alta isotatticità (98%).

I catalizzatori di Ziegler-Natta e metallocenici danno prodotti con caratteristiche differenti come il punto di fusione, la distribuzione dei pesi molecolari e le proprietà meccaniche.

La polimerizzazione del poli-1-butene avviene in monomero liquido. Il sistema catalitico è pre-miscelato in un mini reattore di precontatto, in cui può avvenire un primo inizio di polimerizzazione, e successivamente inviato al primo reattore. Questo lavora a una temperatura di processo di 70-75°C e viene alimentato con il monomero 1-butene. Al primo reattore è collegato in serie un secondo reattore che lavora nelle stesse condizioni

e serve a bimodalizzare il prodotto, ovvero offre la possibilità di variare la composizione del prodotto finale. Al termine della polimerizzazione si recupera il monomero non reagito per evaporazione; questo viene condensato e riciclato nel reattore di polimerizzazione. Il polimero ottenuto, allo stato fuso, può essere additivato attraverso un sistema di miscelazione con antiossidanti, nucleanti, filler o pigmenti. Segue il taglio in pellets e il passaggio attraverso una colonna di acqua a flusso regolabile per favorire la cristallizzazione del prodotto. Quindi i pellets vengono asciugati all'aria.

In Figura 6 è mostrato uno schema a blocchi del processo di sintesi del PB-1.



**Figura 6: Schema a blocchi del processo di sintesi del poli-1-butene**

I copolimeri C4C2 studiati in questo lavoro di tesi sono stati sintetizzati con catalizzatore metallocenico <sup>[15]</sup>.

La polimerizzazione è condotta in monomero liquido di 1-butene a 70°C in un unico reattore in continuo per produrre copolimeri con una percentuale in peso di etilene tra 0 e 20%. Il catalizzatore e il cocatalizzatore vengono inseriti a reattore in funzione. L'etilene è continuamente alimentato in base al consumo della reazione. La polimerizzazione viene terminata con acqua che disattiva il catalizzatore. Successivamente vengono separati l'etilene gassoso non reagito, il monomero liquido di 1-butene, che viene riciclato in reazione, e il copolimero liquido. Quest'ultimo viene tagliato tal quale oppure viene miscelato con un terpolimero a base di polipropilene (terPP) il cui scopo è di fungere da nucleante per ottenere i pellet, perché il prodotto

granulare è più stabile rispetto al prodotto tal quale. Il terPP è stato scelto per la sua compatibilità termica, reologica e chimica con il PB-1. Dopo la miscelazione avviene il taglio. Segue il raffreddamento con acqua e l'asciugatura del prodotto dall'acqua di raffreddamento.

### **1.5. Proprietà e applicazioni**

Il poli-1-butene ha apprezzabili proprietà fisiche e meccaniche, che comportano diversi vantaggi di utilizzo rispetto ai concorrenti tradizionali poliolefinici quali polietilene (PE) e polipropilene (PP). Il PB-1 ha buona flessibilità, durezza, resistenza a rottura (ESC, Environmental Stress Cracking), all'abrasione e all'impatto, resistenza allo stress per lunghi periodi ad alte temperature (creep resistance), resistenza alla corrosione (abrasione della sabbia) <sup>[7]</sup>. Queste caratteristiche permettono l'impiego del PB-1 come materiale per tubi per acqua potabile calda e fredda in abitazioni civili, impianti di riscaldamento, tubazioni per geotermia, trasporto di materiali corrosivi nell'industria mineraria e nelle centrali elettriche.

Importante proprietà è anche la sensibilità allo sforzo nel fuso. Il PB-1 ha una migliore lavorabilità rispetto a poliolefine quali PE e PP perchè la viscosità del fuso diminuisce rapidamente già per piccoli sforzi, a temperatura costante. Nel caso di PE e PP invece, è necessario applicare uno sforzo maggiore per diminuire la viscosità del fuso e migliorarne così la processabilità.

Il PB-1 risulta facile da processare e da disperdere in matrici di PE o PP.

Altre caratteristiche, quali la resistenza chimica, la permeabilità e le proprietà meccaniche in generale, sono abbastanza simili a quelle di polietilene e polipropilene.

### **1.6. Copolimeri C4C2**

Con il termine copolimero indichiamo una macromolecola costituita da due unità monomeriche diverse. I copolimeri possono essere alternati, random, a blocchi o eterofasici. Nel primo caso le due unità monomeriche si alternano l'una con l'altra, mentre nei copolimeri a blocchi si alternano sequenze delle unità monomeriche. Nel caso dei copolimeri random le due unità sono presenti in modo casuale nella catena e il polimero si presenta come un'unica fase omogenea. I copolimeri eterofasici si

sviluppano invece in due fasi differenti distinguibili a microscopio. Le fasi hanno composizioni diverse e sono immiscibili fra loro.

I campioni studiati in questo lavoro di tesi sono copolimeri random 1-butene/etilene.

### **1.6.1. Proprietà**

Il contenuto di etilene (C2) nel copolimero C4C2 influenza le proprietà fisiche del prodotto finale: aumentando il contenuto di C2 diminuisce la velocità di cristallizzazione, la temperatura di fusione e la cristallinità totale.

La forma cristallina che si ottiene dal fuso dipende dalle condizioni sperimentali (pressione, velocità di raffreddamento, etc), dal peso molecolare dei campioni e dal contenuto di etilene. Copolimeri con un contenuto di etilene inferiore al 3% in peso cristallizzano dal fuso come un insieme di forma I e forma II; la frazione di forma I cresce aumentando il contenuto di C2.

La velocità della transizione (solido-solido) dalla forma II alla forma I è maggiore in presenza di etilene, a parità di massa molecolare.

Nei campioni analizzati prodotti con catalizzatore metallocenico, la diminuzione della cristallinità e della temperatura di fusione è più veloce rispetto a copolimeri C4C2 sintetizzati con catalizzatori Ziegler-Natta. Altra particolarità di questi campioni è che, quando il contenuto di etilene è superiore al 3-4% in peso, non cristallizzano dal fuso. I campioni si presentano infatti in stato amorfo appena raffreddati a temperatura ambiente, come si è visto da analisi WAXD e DSC. Con l'invecchiamento del campione si osserva la cristallizzazione direttamente in forma I (o I') senza che vi sia la trasformazione solido-solido dalla forma II alla forma I.

Nei copolimeri C4C2 l'introduzione di etilene influenza anche le proprietà meccaniche.

La durezza, il carico a rottura e la temperatura di transizione vetrosa diminuiscono con l'aumento del contenuto di C2, mentre la flessibilità, l'elasticità e la trasparenza dei copolimeri aumentano con l'aumento del C2.

La durezza e il modulo a rottura aumentano con l'invecchiamento dei campioni in seguito all'aumento di cristallinità.

La randomizzazione data dal catalizzatore metallocenico permette una risposta al C2 più efficace rispetto al catalizzatore Ziegler-Natta: tutte le proprietà sopra descritte hanno



andamenti più repentini in funzione del contenuto di etilene per campioni da metallocene.

## ***Capitolo 2* LE TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE**

### **2.1. Diffrazione dei raggi X**

La diffrazione a raggi X è una tecnica che consente di ottenere dati strutturali ed informazioni sulle fasi cristalline costituenti il campione in esame.

In questo lavoro sono state utilizzate le tecniche di diffrazione dei raggi X ad alto angolo (WAXD) e di diffrazione dei raggi X a basso angolo (SAXS), che si differenziano per il campo di indagine.

#### ***Diffrazione dei raggi X ad alto angolo***

La tecnica WAXD permette di indagare strutture dell'ordine delle decine di Angstrom, studiando lo scattering ad angoli  $2\theta$  maggiori di  $2^\circ$ . Dagli spettri di diffrazione WAXD è possibile determinare il grado di cristallinità di un campione sulla base della legge di conservazione delle intensità diffratte di Vainshtein<sup>[16]</sup>.

I campioni studiati sono materiali semicristallini, sistemi bifasici costituiti da zone cristalline e zone amorfe. Il grado di cristallinità può essere espresso come la frazione in peso ( $X_c$ ) delle regioni cristalline presenti nel materiale.

Nei polimeri semicristallini l'intensità totale di radiazioni diffratte è indipendente dal fatto che le macromolecole siano organizzate in strutture ordinate o meno. Ciò che cambia è invece il profilo dello spettro di diffrazione al variare del grado di cristallinità. Strutture ordinate presentano picchi ben definiti, mentre per quelle disorganizzate si osserva una banda allargata, in genere poco intensa, che viene chiamata alone dell'amorfo (a volte è costituito da due bande distinte).

Si possono quindi separare, nei profili di diffrazione, i contributi delle zone cristalline ed amorfe e determinare il grado di cristallinità, che è definito come il rapporto tra l'area sottesa dalla curva del cristallino e l'area totale. Si calcolano quindi gli integrali per la parte amorfa e cristallina e si applica l'equazione:

$$\%X_c = \frac{\int I_c(2\theta)d\theta}{\int I_{tot}(2\theta)d\theta} \times 100$$

La risoluzione dello spettro viene fatta separando il contributo dei domini cristallini da quelli amorfi e consiste in un procedimento di deconvoluzione dei profili di diffrazione. Lo spettro ottenuto sperimentalmente viene ricostruito tramite l'utilizzo di funzioni matematiche a campana di tipo gaussiano.

### ***Diffrazione dei raggi X a basso angolo***

La tecnica SAXS si basa sullo stesso principio fisico di quella ad alto angolo, ma l'intensità della radiazione diffusa viene registrata ad angoli  $2\theta$  inferiori a  $2^\circ$ . Lo spettro che si ottiene presenta una curva continua di diffusione della radiazione ("liquid scattering"). Se nel sistema è presente un ordine a lungo raggio, come nelle catene lamellari, sarà possibile il verificarsi dell'interferenza costruttiva fra le radiazioni diffuse, che porterà alla formazione di picchi di diffrazione sovrapposti alla curva di diffusione. Inoltre, considerando che gli effetti della diffrazione derivano dall'interferenza delle onde diffuse dagli elettroni, la legge di reciprocità implica che, nella diffusione a bassi angoli, si possa considerare che gli effetti di interferenza siano legati alla disomogeneità della densità elettronica all'interno del sistema.

Con questa tecnica si possono quindi effettuare indagini sulla morfologia del sistema sfruttando fluttuazioni di densità elettronica all'interno dello stesso, indipendentemente dalla presenza o meno di aggregati cristallini.

La morfologia dei polimeri semicristallini è costituita da una serie di domini cristallini ed amorfi alternati regolarmente, che costituiscono la catasta lamellare, e quindi tali materiali sono adatti allo studio mediante diffrazione dei raggi X a basso angolo. Le zone cristalline sono caratterizzate da una densità elettronica maggiore rispetto alle zone amorfe; inoltre all'interno di ogni singola fase la densità elettronica può essere assunta costante, dato che le eventuali oscillazioni sono del tutto trascurabili rispetto alle variazioni che si registrano nel passaggio da una fase all'altra. Considerando infine che le lamelle sono caratterizzate da un'estensione nelle due dimensioni di base notevolmente superiore rispetto allo spessore, si può assumere che la densità elettronica sia variabile solo nella direzione normale alla superficie delle lamelle.

Nell'elaborazione degli spettri SAXS, i sistemi studiati devono soddisfare due ipotesi fondamentali: il sistema deve essere statisticamente isotropo e non deve esistere ordine a lungo raggio. Se queste condizioni sono verificate si possono eseguire le elaborazioni matematiche, ovvero lo spettro sperimentale deve essere corretto per una serie di fattori:

1. sottrazione del fondo strumentale,
2. correzione per il fondo continuo ("liquid scattering"),
3. correzione per la geometria del sistema di collimazione del fascio primario ("desmearing"),
4. correzione di Lorentz.

La prima correzione di sottrazione del rumore di fondo, consiste nel correggere lo spettro sperimentale del campione con lo spettro del "background", dovuto allo scattering dell'aria presente in quanto il vuoto realizzato durante la misura non sarà mai completo.

Nella correzione per il fondo continuo si sottrae da tutto lo spettro il contributo dovuto al "liquid scattering", in modo da isolare il picco di diffrazione da cui ottenere delle informazioni strutturali.

La correzione per la geometria del sistema di collimazione del fascio primario ("desmearing") trasforma lo spettro ottenuto con un sistema di collimazione a fenditure in uno spettro equivalente a quello che si otterrebbe usando un fascio puntiforme di raggi X.

La correzione di Lorentz consiste nel moltiplicare l'intensità  $I(s)$  per il fattore di Lorentz ( $4\pi s^2$ ) ottenendo una funzione monodimensionale  $I_1(s)$ . Questo permette di considerare la funzione di scattering come derivante da una sola catasta rappresentativa dell'intero sistema.

Una volta corretto lo spettro secondo i vari procedimenti descritti, è possibile ricavare una prima importante grandezza relativa alla periodicità all'interno delle cataste, ossia il Long Period. Questa è la distanza più probabile tra i centri di due lamelle adiacenti. È anche uguale alla media della somma degli spessori delle fasi cristallina ed amorfa.

Si procede successivamente all'applicazione dei modelli lamellari.

Gli spettri SAXS dei polimeri semicristallini sono generalmente costituiti da un unico picco di diffrazione piuttosto allargato. Questo effetto è dovuto al fatto che il sistema non ha un comportamento ideale, in particolare la struttura cristallina presenta strati, sia amorfi che cristallini, di dimensioni variabili. Per ricostruire gli spettri di diffrazione a basso angolo si possono usare dei modelli teorici monodimensionali. Questi permettono di descrivere la struttura a catasta lamellare dei polimeri, riproducendo i profili di diffrazione SAXS.

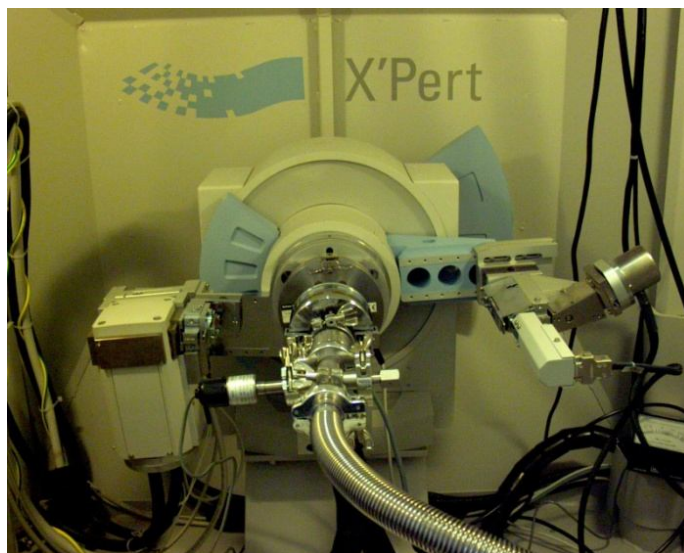
Si riescono quindi a ricavare informazioni sulla distribuzione degli spessori dei domini cristallini ed amorfi.

Le cataste lamellari delle strutture polimeriche vengono descritte da una serie di modelli, tutti caratterizzati da due ipotesi, che semplificano notevolmente la trattazione: le dimensioni di base delle lamelle sono infinite, la densità elettronica varia solo lungo la direzione perpendicolare ai piani lamellari. Non si considera la presenza di uno strato di transizione tra zone cristalline ed amorfe, le variazioni di densità elettronica all'interfaccia tra due fasi sono quindi nette. La fluttuazione della densità elettronica lungo la normale alla catasta viene descritta tramite il modello matematico di Hosemann<sup>[17]</sup>, secondo il quale gli spessori degli strati cristallino ed amorfo possono variare in maniera indipendente l'uno dall'altro.

La ricostruzione del profilo sperimentale dello spettro SAXS ed il seguente calcolo della distribuzione degli spessori lamellari può essere fatta applicando dei modelli teorici<sup>[18]</sup>, che differiscono sostanzialmente per il numero di lamelle presenti nella catasta, che può essere infinito o finito (in questo caso il numero limitato di lamelle causa un

allargamento del picco di diffrazione) e per l'eventuale introduzione di disomogeneità a lungo raggio, vengono così considerate delle fluttuazioni di cristallinità tra le cataste e delle variazioni di spessore lamellare all'interno delle cataste stesse.

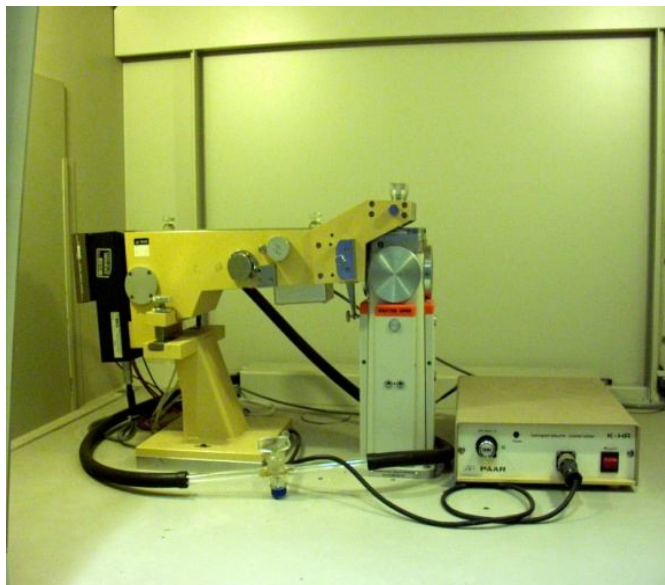
Per le analisi WAXD è stato utilizzato un diffrattometro X-ray Diffraction Powder Diffractometer -XRPD- Bruker D8 Advance ( $\lambda$  CuK $\alpha$ 1=1.5406 Å), operante in riflessione, mentre per le analisi in temperatura si è utilizzato un diffrattometro X'Pert Pro della Philips (Figura 7), con geometria  $\theta$ - $\theta$ , operante in riflessione ( $\lambda$  CuK $\alpha$ =1.5418 Å).



**Figura 7: Diffrattometro X'Pert Pro utilizzato per le misure WAXD in temperatura**

Le analisi SAXS sono state effettuate utilizzando un diffrattometro (Figura 8), operante in trasmissione ( $\lambda$  CuK $\alpha$ 1=1.5406 Å), costituito da una camera di Kratky della Anton Paar, con sistema di collimazione e un rivelatore multicanale Braun LPS (Linear Position Sensitive).

Per tutti i campioni si è proceduto all'elaborazione dei dati applicando le correzioni previste per la diffrazione dei raggi X a basso angolo.



**Figura 8: Diffrattometro utilizzato per le misure SAXS**

## **2.2. Spettroscopia infrarossa**

La spettroscopia infrarossa viene utilizzata frequentemente in molte attività di ricerca e industriali perché presenta numerosi vantaggi quali la rapidità, il gran numero di informazioni che riesce a fornire, il relativo basso costo della strumentazione.

Sono stati analizzati spettri in trasmittanza dei film e spettri ATR delle polveri dei campioni.

Gli spettri FTIR sono stati acquisiti con uno spettrofotometro MAGNA-IR 760 della NICOLET, operante in trasmissione nell'intervallo di  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ , con una risoluzione di  $2\text{ cm}^{-1}$  e raccogliendo 64 scansioni.

### ***Spettroscopia di riflettanza totale attenuata (ATR)***

La spettroscopia ATR permette di superare le difficoltà dovute alla preparazione dei campioni nell'IR in trasmissione e di effettuare facilmente misure su solidi e liquidi. Gli spettri ottenuti sono simili a quelli in trasmissione, ma variano le intensità delle bande.

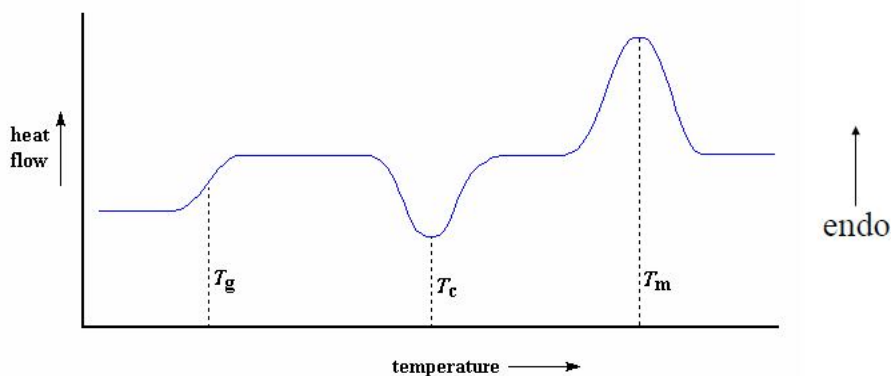
La struttura dello strumento prevede che una radiazione infrarossa venga diretta verso un cristallo con un alto indice di rifrazione. Il campione viene posto a stretto contatto con il cristallo, tramite una piccola pressa. All'interfaccia si verifica la riflessione totale e la radiazione si estende all'interno del campione per pochi micrometri ( $0.5\text{-}5\text{ }\mu\text{m}$ ). Perché

la tecnica sia soddisfacente bisogna che il campione sia in contatto diretto con il cristallo e che l'indice di rifrazione di quest'ultimo sia maggiore di quello del campione in modo che si possa verificare la riflessione totale.

Gli spettri ATR sono stati acquisiti con uno spettrofotometro Magna System 560 della NICOLET, operante nell'intervallo di  $650\text{-}5000\text{ cm}^{-1}$ , con una risoluzione di  $4\text{ cm}^{-1}$  e raccogliendo 128 scansioni.

### 2.3. Analisi termiche

La calorimetria differenziale a scansione (DSC) viene impiegata per lo studio delle proprietà chimico-fisiche di un campione al variare della temperatura. Si possono indagare trasformazioni eso e endotermiche (cristallizzazione e fusione) e quelle accompagnate da una variazione di calore specifico (transizione vetrosa) misurando la differenza tra i flussi di calore del campione in esame e di un riferimento, applicando un programma di temperatura controllato. Si ottiene un termogramma, ovvero un grafico del flusso di calore in funzione della temperatura ( $dQ$  vs  $dT$ ) come mostrato in Figura 9.



**Figura 9: Termogramma**

Nel termogramma, l'area di un picco è proporzionale alla massa e all'entalpia di fusione-cristallizzazione che è proporzionale al grado di cristallinità del campione.

Per le analisi si è utilizzato uno strumento Pyris 1 DSC a compensazione di potenza della Perkin-Elmer.

Al fine di omogeneizzare la storia termica di tutti i campioni si è eseguito un protocollo di trattamento termico unico a prescindere dalla struttura dei campioni.

I campioni vengono prima scaldati da 20°C a 180°C alla velocità 10°C/min rimanendo a 180°C per 5 min, poi si raffredda da 180°C a -20°C (sempre a 10°C/min), restando a -20°C per 5 min. Segue una seconda rampa di riscaldamento da -20°C a 180°C, restando a 180°C per 5 min, e una di raffreddamento da 180°C a 20°C, sempre a 10°C/min per ogni rampa.

Dopo questo primo passaggio la capsula DSC del campione viene condizionata a temperatura ambiente e pressione atmosferica per il tempo di invecchiamento scelto, dopo il quale si procede con l'analisi, ovvero si esegue una rampa di riscaldamento da 20°C a 180°C, restando a 180°C per 5 min, e una seconda rampa di raffreddamento da 180°C a 20°C con velocità di scansione di 10°C/min.

L'analisi termo dinamico meccanica (DMTA) fornisce informazioni sulle proprietà visco-elastiche in funzione della temperatura e determina il modulo elastico e il modulo di perdita applicando una forza oscillante al campione.

Le prove sui copolimeri sono state effettuate con uno strumento DMA800 TA. Il campione sotto forma di barretta rettangolare, di larghezza 6 mm e spessore 1 mm, è stato fustellato da una placchetta pressofusa del campione. Le analisi sono state condotte a 1Hz di frequenza e con una velocità di riscaldamento costante di 2°K/min. Tutte le prove sono state effettuate in un intervallo di temperatura compreso tra -140°C e 25°C.

## **2.4. Spettroscopia di risonanza magnetica nucleare**

La spettroscopia di risonanza magnetica nucleare (NMR) è una tecnica non distruttiva che consente di ottenere informazioni sulla struttura e sulle proprietà delle macromolecole.

### ***NMR in soluzione***

Con la tecnica  $^{13}\text{C}$  NMR in soluzione si ottengono informazioni sulla randomizzazione, sulla tatticità e sulla composizione di un polimero.

La tatticità, le percentuali in peso di etilene, e la sua randomizzazione, e di terPP presenti nei campioni in esame sono state ricavate dallo spettro  $^{13}\text{C}$  NMR di una soluzione del copolimero in 1,1,2, tetracloroetano deuterato a 120°C.



Gli spettri  $^{13}\text{C}$  NMR in soluzione sono stati acquisiti con uno spettrometro NMR Bruker AV-600 con campo magnetico a 150.61 MHz operante in trasformata di Fourier ed equipaggiato per lavorare a diverse temperature.

### ***NMR allo stato solido (NMR SS)***

La spettroscopia NMR allo stato solido, rispetto a quella in soluzione, ha trovato impiego solo in tempi più recenti (anni '70) grazie all'introduzione di particolari tecniche che consentono di ottenere spettri ad alta risoluzione.

L'NMR SS permette di ottenere informazioni strutturali anche su campioni in polvere e amorfi, ma questa ricchezza di informazioni porta ad avere segnali molto allargati a causa di fenomeni di anisotropia di chemical shift e di interazioni dipolari. In soluzione l'allargamento di riga non si verifica perchè queste interazioni sono mediate a un valore isotropo dai moti molecolari veloci.

Per ottenere spettri  $^{13}\text{C}$  NMR ad alta risoluzione allo stato solido, eliminando le interazioni sopra citate, sono state ideate particolari tecniche quali la Magic Angle Spinning (MAS) e il disaccoppiamento eteronucleare ad alta potenza (DD).

La tecnica MAS prevede di inclinare il campione ad un angolo di  $54.74^\circ$  (angolo magico) rispetto al campo magnetico statico e di farlo ruotare su questo asse. In questo modo vengono mediate a zero l'interazione di anisotropia di chemical shift e quasi tutte le interazioni dipolari, e le bande si restringono.

Per diminuire ulteriormente la larghezza di riga del segnale  $^{13}\text{C}$ , si utilizza il disaccoppiamento eteronucleare ad alta potenza che permette di eliminare tutti i contributi delle interazioni dipolari  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ .

Queste due tecniche sono state combinate nell'acquisizione di spettri  $^{13}\text{C}$  Single Pulse Excitation (SPE).

Un'altra tecnica ideata per migliorare l'acquisizione di spettri NMR allo stato solido è la cross-polarizzazione (CP). Questa è utilizzata per ovviare al problema della bassa sensibilità del  $^{13}\text{C}$ , dovuta alla bassa abbondanza naturale (1.07%), e dei lunghi tempi di acquisizione degli spettri. Lo spettro che si ottiene, però, non è quantitativo ma solo qualitativo.

La sequenza CP-MAS è la combinazione delle tecniche di cross-polarizzazione e di Magic Angle Spinning. Essa permette di ottenere spettri allo stato solido in alta risoluzione, con larghezze di banda dell'ordine di qualche decina di Hz per nuclei come il  $^{13}\text{C}$ .

Gli spettri  $^{13}\text{C}$  NMR SS dei campioni in esame sono stati acquisiti con uno spettrometro Bruker DPX 400 operante a 100.62 MHz con un probe 4 mm MAS alla velocità di 10 kHz a 25°C.

Gli spettri  $^{13}\text{C}$  SPE, che permettono l'acquisizione sia della componente amorfa che di quella cristallina dei campioni in esame, sono stati fatti con un tempo di acquisizione di 50 ms e un tempo di riciclo di 20 s. Gli spettri  $^{13}\text{C}$  CPMAS, che permettono l'acquisizione della componente cristallina, sono stati fatti con un tempo di acquisizione di 50 ms, un tempo di riciclo di 20 s e un tempo di contatto di 2.5 ms. 256 transienti sono stati acquisiti per entrambi gli esperimenti. Il metile della forma I è stato usato come riferimento interno a 12.8 ppm.

## 2.5. Determinazione della distribuzione dei pesi molecolari

La massa molecolare media ponderale  $\overline{M}_w$  e numerica  $\overline{M}_n$  e la distribuzione dei pesi molecolari ( $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ ) vengono misurati usando uno strumento Waters 150C ALC/GPC equipaggiato con quattro colonne mixed-gel PLgel 20  $\mu\text{m}$  Mixed-A LS. Il solvente usato è 1,2,4-triclorobenzene (TCB) e la velocità di eluizione è 1.0 mL/min. Le misure vengono fatte alla temperatura di 135°C. La curva di calibrazione si ottiene usando come standard 12 campioni di polistirene con un intervallo di masse molecolari fra 580 e 13200000. Si assume che il valore di  $K$  nella relazione di Mark-Houwink sia:  $K_{\text{PS}} = 1.21 \times 10^{-4} \text{ dL} \cdot \text{g}^{-1}$  per il polistirene e  $K_{\text{PB}} = 1.78 \times 10^{-4} \text{ dL} \cdot \text{g}^{-1}$  per il poli-1-butene. Il valore dell'esponente  $\alpha$  dell'equazione di Mark-Houwink è 0.706 per il polistirene e 0.725 per il poli-1-butene.

## 2.6. Determinazione della densità

La misura di densità viene eseguita per flottazione in colonna a gradiente densometrico. Questa colonna contiene una soluzione acqua-isopropanolo caricata in modo da

presentare un gradiente di densità dalla base alla cima. Si sfrutta l'equilibrio che si instaura in un certo punto della colonna tra il campione e la soluzione che presenterà in tale posizione densità uguale al campione. Possono essere rilevate densità comprese tra quella dell'isopropanolo (0.783 g/ml) e quella dell'acqua.

## **2.7.Determinazione del Melt Flow Rate**

Il Melt Flow Rate (MFR) è una misura di grande utilizzo nell'industria, grazie alla sua rapidità di esecuzione ed alle informazioni di grande utilità che essa fornisce. L'analisi (ASTM D-1238) si esegue portando il campione a fusione in un contenitore munito sul fondo di un ugello di specifica lunghezza e diametro. Un peso posto sulla sommità del contenitore permette di applicare una pressione sul fuso e di farlo fluire dall'ugello. Nello specifico si opera alla temperatura di 190°C e con un peso di 2.16 Kg. Si ottiene così il valore dei grammi di sostanza estrusi in 10 min.

Il Melt Flow Rate quantifica la viscosità del fuso polimerico ed è legato soprattutto al peso molecolare medio (più è alto e più sarà basso il MFR) ed alla distribuzione dei pesi molecolari, che influisce positivamente sul MFR quanto più è larga.

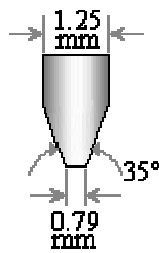
## **2.8.Prove meccaniche**

### ***Prova di durezza***

Nella prova di durezza, un penetratore con un carico applicato penetra nel materiale in prova, permane per un certo tempo e successivamente mediante la valutazione della deformazione permanente (elasto-plastica) che il materiale ha subito si fornisce un numero di durezza. Il valore di durezza è inversamente proporzionale alla profondità di penetrazione.

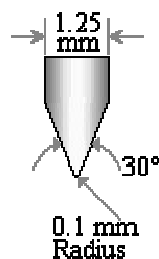
La scala di durezza usata per elastomeri e gomme è la shore A, per polimeri più soffici, e la shore D, per polimeri più duri (norma internazionale ISO 868).

Per la misura della shore A si usa un indentatore conico con la punta tronca (Figura 10). Il diametro alla base è di 1.1-1.4 mm e quello della punta è di 0.79 mm. Si applica un peso di 0.822 Kg, con una forza risultante di 8.064 N.



**Figura 10: Indentatore per la misura di shore A**

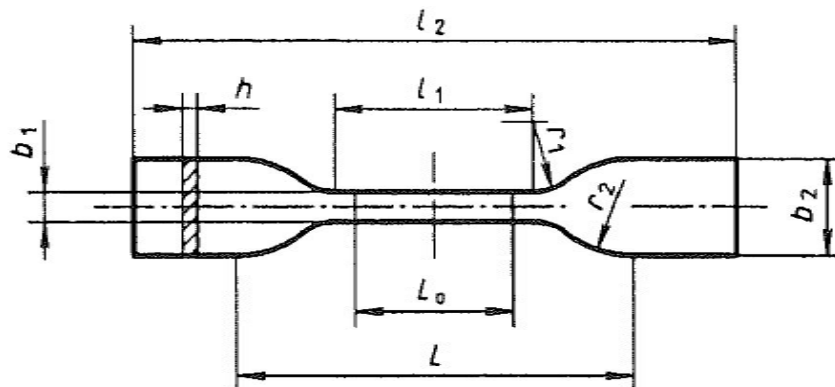
La shore D è invece misurata con un indentatore conico (Figura 11) con la punta di raggio pari a 0.1 mm. Il diametro alla base è di 1.1-1.4 mm. Viene applicato un peso di 4.550 Kg, la cui forza risultante è di 44.64 N.



**Figura 11: Indentatore per la misura di shore D**

### ***Prova di trazione***

Per le prove di trazione si utilizza uno strumento elettromeccanico di prova di trazione. Lo strumento è costituito da due morsetti tra i quali viene posizionato e bloccato il provino. Un morsetto è collegato al sensore per la misura della forza applicata, l'altro è fissato ad una barra che si muove a velocità costante. Il provino viene trazioneato deformandosi fino alla rottura o fino a un valore massimo prefissato e si registra la curva sforzo-deformazione del provino. Questo ha la caratteristica forma a "osso di cane" (Figura 12), con uno spessore  $h$  di 2 mm, lunghezza  $l_2$  di 75 mm, lunghezza del tratto utile  $l_1$  di  $25 \pm 1$  mm, larghezza  $b_2$  di  $12.5 \pm 1$  mm e larghezza del tratto utile  $b_1$  di  $4 \pm 0.1$  mm (riferimento tipo 5A ISO 527).



**Figura 12: Provino a “osso di cane” per la prova di trazione**

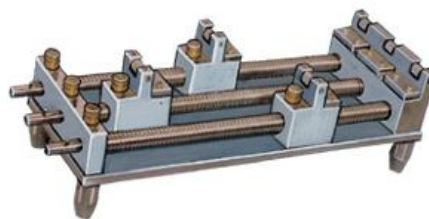
Grazie a un estensimetro si ottiene la misura dell'allungamento ( $\varepsilon = \Delta L / L_0$  [%]), mentre la forza applicata ( $\sigma = F / A$  [Mpa]) viene determinata con una cella di carico.

#### ***Prova di tension set***

La prova consiste nel determinare la deformazione permanente dopo tensione del provino in esame in determinate condizioni.

Il provino deve avere spessore e larghezza pari a 2 mm e lunghezza utile ( $L_0$ ) di 50 mm.

Il provino viene allungato del 200% nell'archetto di ottone dello strumento per il test (Figura 13) e lasciato in questa posizione per 10 min.



**Figura 13: Strumento per la prova di tension set**

Trascorso questo lasso di tempo si misura la lunghezza del provino ( $L$ ). La deformazione permanente è:

$$Tension\ set = \frac{L - L_0}{L_0} \%$$

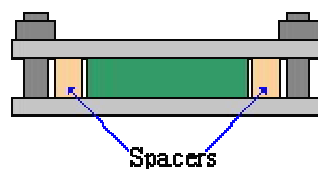
#### ***Prova di compression set***

Con questo test si misura l'elasticità di un plastomero con shore A minore di 90. Tale proprietà può essere determinata a varie temperature, dopo compressione prolungata a deformazione costante.

Il test viene eseguito alla temperatura di 23°C per 22 h, con una deformazione di compressione del 25%. Questo tipo di condizioni permette di osservare maggiormente l'effetto di cambiamenti fisici (riorientazione delle catene del polimero e dei fillers).

Il provino impiegato è un disco cilindrico di spessore  $12.5 \pm 0.5$  mm e diametro  $29.0 \pm 0.5$  mm.

Lo strumento di analisi (Figura 14) è costituito da due piatte parallele tra cui viene compresso il campione (in verde). Due "spacer" vengono posti ai lati del campione per mantenere e calibrare la deformazione costante al 25% per tutta la durata del test.



**Figura 14: Strumento per la determinazione del compression set**

Il compression set è calcolato come percentuale della deformazione residua dopo 30 min dalla rimozione della forza di compressione. È calcolato con la formula:

$$C = \frac{h_0 - h_i}{h_0 - h_n} \times 100$$

dove  $h_0$  è lo spessore del campione iniziale,  $h_i$  è lo spessore del campione dopo il test,  $h_n$  è lo spessore dello spacer.

## **2.9. Microscopia elettronica in trasmissione (TEM)**

La microscopia elettronica in trasmissione (TEM) si basa sull'interazione fra elettroni e campione indagato. L'immagine viene ottenuta raccogliendo con opportuni rivelatori gli elettroni trasmessi dal campione.

L'analisi TEM permette di ottenere informazioni sulla morfologia del campione indagato con una risoluzione dell'ordine dei nanometri.

I campioni studiati sono stati trattati con una soluzione di tetrossido di rutenio al fine di creare un opportuno contrasto per la rivelazione TEM. Le zone più scure nelle immagini

si riferiscono alla parte più mobile del polimero, cui RuO<sub>4</sub> si lega più facilmente, mentre le zone chiare rivelano la fase più rigida e ordinata.

Per le analisi è stato utilizzato uno strumento Tecnai 10 della FEI, con tensione massima di accelerazione 100 kV e risoluzione 0.34 nm.

## **2.10. Microscopia di forza atomica (AFM)**

La microscopia a forza atomica (AFM), o a scansione di sonda (SPM), è una tecnica estremamente accurata e versatile per misurare la topografia di una superficie o le forze superficiali, ottenendo un reale profilo tridimensionale della superficie.

Il microscopio a forza atomica consiste di una microleva (cantilever) alla cui estremità è montata una punta acuminata (tip), tipicamente composta di silicio o nitruro di silicio, che presenta un raggio di curvatura dell'ordine dei nanometri. La punta viene posizionata in prossimità della superficie del campione di cui si vuole effettuare la scansione. Le interazioni tra la punta ed il campione provocano una deflessione della microleva. L'entità della deflessione è elaborata dal sistema di feedback e processata dal computer, che elabora una mappa topografica o di altre proprietà (chimiche, fisiche, magnetiche, ecc. a seconda della sonda utilizzata). L'area massima scansionabile è solitamente di circa 150×150 µm, ma è possibile indagare anche aree molto ridotte (100×100 nm) con risoluzione subnanometrica.

Vi sono diversi modi di funzionamento per questo tipo di microscopio. I principali sono:

- a contatto statico (*contact mode*)
- ad assenza di contatto dinamico (*non-contact mode*)
- a contatto dinamico (*dynamic mode*).

In questo lavoro è stata usata la modalità a contatto dinamico o *Tapping Mode AFM*. La microleva viene fatta oscillare dall'esterno ad una frequenza prossima o uguale alla sua frequenza di risonanza. La punta oscillante tocca appena la superficie del campione e in seguito alle interazioni con quest'ultima, la sua oscillazione cambia; queste variazioni dell'oscillazione in rapporto all'oscillazione esterna di riferimento forniscono informazioni riguardo le caratteristiche del campione. Questa modalità è adatta anche a campioni con superficie morbida.

Il metodo di contatto dinamico permette alla punta di avvicinarsi sufficientemente al campione per rilevare le forze interatomiche a breve raggio, senza attaccarsi alla superficie del campione. Riduce inoltre i danni alla superficie e alla punta rispetto alla modalità di contatto statico.

Per le analisi è stata utilizzata un'apparecchiatura 'Multimode NanoScope V' della Bruker.



### ***Capitolo 3*   I CAMPIONI STUDIATI**

Tutti i campioni analizzati sono stati forniti dalla LyondellBasell di Ferrara. I campioni sono copolimeri C4C2 random sintetizzati con catalizzatore metallocenico. La polimerizzazione è stata condotta nelle stesse condizioni di processo per tutti i campioni, l'unica differenza è che PBET8-A1 è prodotto da impianto industriale mentre gli altri sono stati prodotti da impianto pilota.

Per ogni campione varia la percentuale in peso (% wt) di etilene nel copolimero.

Alcuni campioni (PBET8-A1 e PBET8-A2) sono stati miscelati in processo con un terpolimero a base di polipropilene, chiamato terPP, compatibile con il PB-1 sia termicamente sia chimicamente. Questo serve a migliorare la gestione dei pellet di poli-1-butene ad alto contenuto di etilene, in quanto ne accelera la cristallizzazione, migliorandone il taglio e la maneggiabilità.

Le caratteristiche dei campioni studiati sono riportate in Tabella 2.

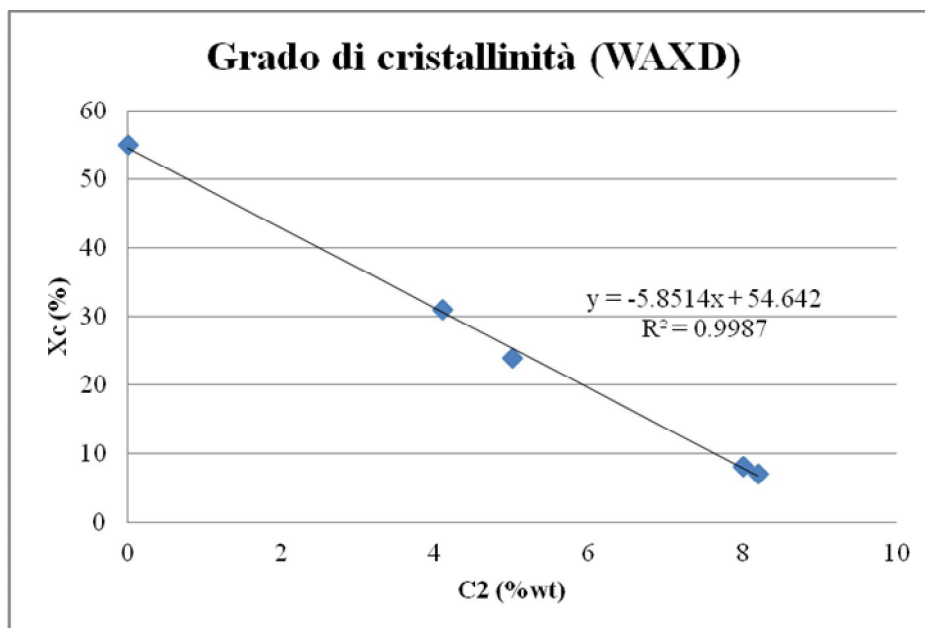
**Tabella 2: Caratteristiche dei campioni studiati**

Campioni						
		PBET4	PBET5	PBET8	PBET8-A1	PBET8-A2
<b>C2</b>	%wt	4.1	5	8	8	8.2
<b>TerPP</b>	%wt	0	0	0	8.9	15.4
$\overline{M}_w / \overline{M}_n$		2.5	2.5	2.5	2.5	2.5

$\overline{M}_w$		383561	383561	383561	383561	383561
<b>Densità</b>	$\frac{Kg}{dm^3}$	0.8863	0.8841	0.8680	0.8727	0.8708
<b>Melt Flow Rate</b>	$g/10'$	0.63	1.6	0.41	1.03	0.69
<b>190°C 2.16Kg</b>						
<b>Xc</b>	%	31	24	8	8	7
<b>Tm 1° Picco</b>	°C	38.76	38.30	39.59	38	37.9
<b>Tm 2° Picco</b>	°C	54.65	51.70			
<b>Tg</b>	°C	-20.6	-21.7	-26.9		-27.3

Il catalizzatore metallocenico usato per la sintesi dei copolimeri permette di ottenere una distribuzione dei pesi molecolari  $\overline{M}_w/\overline{M}_n$  stretta. Il peso molecolare  $\overline{M}_w$  viene scelto in modo che non sia troppo basso da dare un copolimero liquido, né troppo alto da dare un prodotto difficilmente lavorabile.

La percentuale di cristallinità (Xc) è stata calcolata via WAXD sui campioni invecchiati 10 giorni. In questo modo l'analisi viene eseguita sul campione stabile e maturo. Gli spettri dei campioni appena raffreddati dal fuso infatti mostrano una banda allargata (alone dell'amorfo) indice del fatto che il copolimero è in stato amorfo. Solo gli spettri dei campioni PBET8-A1 e PBET8-A2 appena raffreddati dal fuso presentano i picchi di diffrazione caratteristici del terPP. La percentuale di cristallinità diminuisce con l'aumento di etilene nel copolimero (Figura 15).



**Figura 15: Profilo del grado di cristallinità in funzione del contenuto di C2 dei campioni**

La temperatura di fusione dei campioni è stata misurata via DSC, mentre la temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ) è stata ottenuta da misure DMTA. I campioni PBET4 e PBET5 con bassa percentuale di C2 presentano due endoterme di fusione a  $\sim 38^\circ\text{C}$  e  $\sim 52^\circ\text{C}$ . I campioni PBET8, PBET8-A1 e PBET8-A2, con alta percentuale di etilene, hanno invece una sola endoterma a  $\sim 38^\circ\text{C}$ .

Le proprietà meccaniche dei campioni sono riportate in Tabella 3.

**Tabella 3: Proprietà meccaniche dei campioni studiati**

		<b>Campioni</b>				
		<b>PBET4</b>	<b>PBET5</b>	<b>PBET8</b>	<b>PBET8-A1</b>	<b>PBET8-A2</b>
<b>Carico a rottura</b>	<i>MPa</i>	24.4	20.5	2.6	14.8	6.4
<b>Allungamento a rottura</b>	<i>%</i>	534	585	671	790	715
<b>Durezza SHORE A</b>	<i>NR</i>	>90	>90	47	59	60
<b>Tension set 100%</b>	<i>%</i>	76	60	41	9	15
<b>Compression set a 23°C per 22h</b>	<i>%</i>	64	59	94	23	34

Per le misure di carico a rottura, allungamento a rottura, tension set e compression set, il campione viene preliminarmente posto in autoclave per 10 min a temperatura ambiente e 2000 bar e lasciato condizionare per 72 h. In questo modo l'analisi viene eseguita su un campione maturo e stabile nella forma I (o I').

I valori di allungamento a rottura, tension set e compression set indicano che aumentando la percentuale di etilene aumentano le proprietà elastiche dei copolimeri. La durezza e il carico a rottura, invece, diminuiscono.

Nel lavoro sono stati presi come riferimenti i campioni terPP e HOMOPB. Quest'ultimo è un omopolimero di PB-1 prodotto con lo stesso catalizzatore metallocenico dei campioni in esame. È stato usato come riferimento in quanto non contiene né C2 né terPP.

## ***Capitolo 4* I RISULTATI SPERIMENTALI**

### **4.1. Studio strutturale e morfologico**

#### **4.1.1. Analisi WAXD e SAXS**

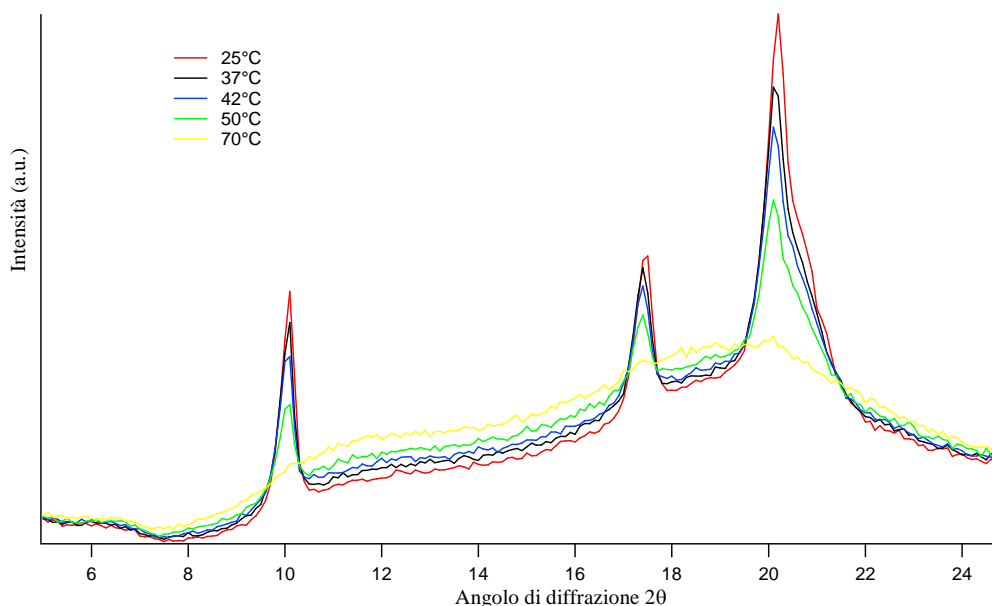
La tecnica di diffrazione dei raggi X è stata impiegata per studiare la struttura dei campioni in esame.

Lo studio dei campioni è stato condotto su una placchetta dello spessore di 1 mm, preparata per stampaggio a compressione con raffreddamento controllato a 30°C/min (ISO 8986-2). La placchetta è stata invecchiata 21 giorni prima di eseguire l'analisi, in questo modo si analizza il campione maturo e stabile.

#### ***Analisi WAXD in temperatura: identificazione delle fasi cristalline***

Il campione PBET5 è stato analizzato con la tecnica WAXD in temperatura per vedere se si potevano discriminare le fasi I e I'.

Gli spettri sono stati registrati alle temperature di 25°C, 37°C, 43°C, 50°C e 70°C con una rampa di 5°C/min e rimanendo per 2 min alle temperature scelte prima di iniziare le acquisizioni. L'intervallo di  $2\theta$  di acquisizione è compreso tra 5° e 25°. Gli spettri raccolti sono riportati in Figura 16.



**Figura 16: Spettri WAXD in riflessione a diverse temperature del campione PBET5**

Gli spettri WAXD registrati a 25, 37, 42 e 50°C mostrano i picchi di diffrazione a  $10.0^\circ$ ,  $17.3^\circ$ ,  $20.2^\circ$  e  $20.5^\circ$   $2\theta$  attribuiti alla fase I<sup>[9]</sup> del PB-1 e corrispondenti rispettivamente ai piani della cella unitaria (110), (300), (200) e (211). L'unica differenza riscontrata è l'intensità dei picchi che diminuisce all'aumentare della temperatura fino ad avere nello spettro registrato a 70°C solo l'alone dell'amorfo.

Non è quindi possibile distinguere la fase I dalla fase I' mediante tecnica WAXD in temperatura.

#### ***Analisi SAXS: identificazione delle fasi cristalline***

Con la tecnica SAXS sono stati studiati i campioni PBET5, PBET8, PBET8-A1 e PBET8-A2 con lo scopo di distinguere diversi spessori lamellari e/o diverse fasi cristalline nello stesso campione.

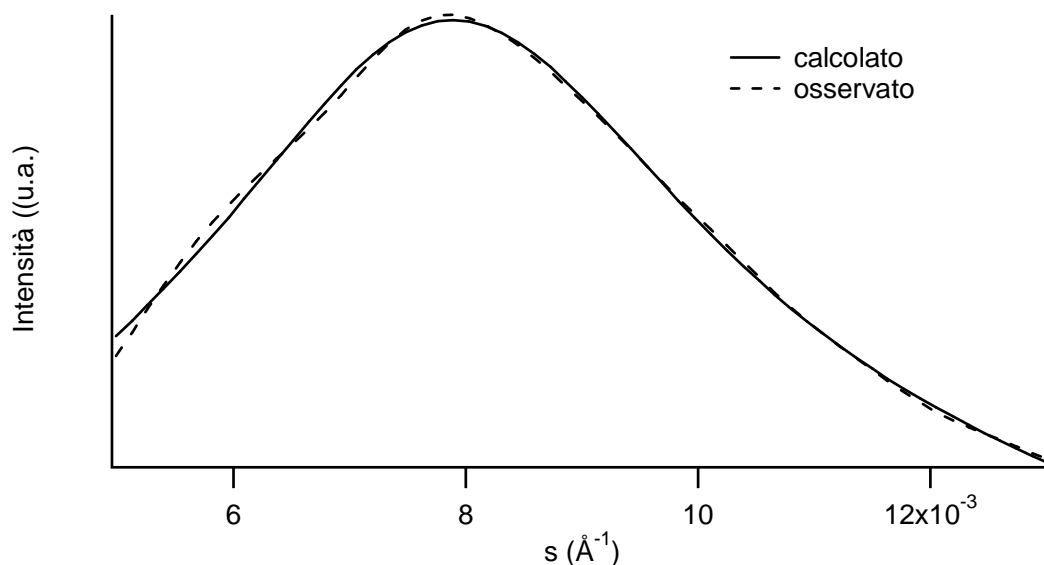
È risultato che nello spettro del campione PBET8, data la forma estremamente allargata del picco, non è stato possibile determinare il Long Period né, dopo la correzione di Lorentz, calcolare la distribuzione degli spessori lamellari.

Gli spettri SAXS dei campioni PBET8-A1 e PBET8-A2 si presentano simili nella forma, ciò è dovuto al fatto che i due campioni hanno la stessa composizione. Possiamo quindi fare le stesse considerazioni per i due campioni. Come nel caso di PBET8, non è stato

possibile determinare il Long Period perché il picco SAXS non risulta ben risolto. Dopo aver effettuato la correzione di Lorentz, si ottengono due picchi SAXS sovrapposti dovuti alla presenza di PB-1 e terPP: anche in questo caso dal calcolo della distribuzione degli spessori lamellari non si sono ottenuti risultati accettabili.

Questo probabilmente è dovuto alla presenza di una morfologia lamellare costituita da cataste in cui sono presenti poche lamelle, non bene allineate.

Lo spettro SAXS del campione PBET5 (Figura 17) ha invece permesso di determinare il Long Period (D) e dopo la correzione di Lorentz è stato possibile calcolare lo spessore lamellare (C), lo spessore degli strati amorfi (A), il numero delle lamelle costituenti la catasta lamellare. Sono state calcolate le distribuzioni degli spessori lamellari  $\delta_C/C$  e degli strati amorfi  $\delta_A/A$ . È stata inoltre calcolata la percentuale di cristallinità del campione dal rapporto C/D. I risultati sono riportati in Tabella 4.



**Figura 17: Spettro SAXS del campione PBET5: effettuato desmearing, smoothing e sottrazione del bianco, applicata la correzione di Lorentz**

**Tabella 4: Risultati dell'elaborazione dello spettro SAXS del campione PBET5**

A (Å)	C (Å)	D (Å)	N lamelle	Xc (%)	$\delta_C/C$	$\delta_A/A$
72	31	103	4	30	0.48	0.48



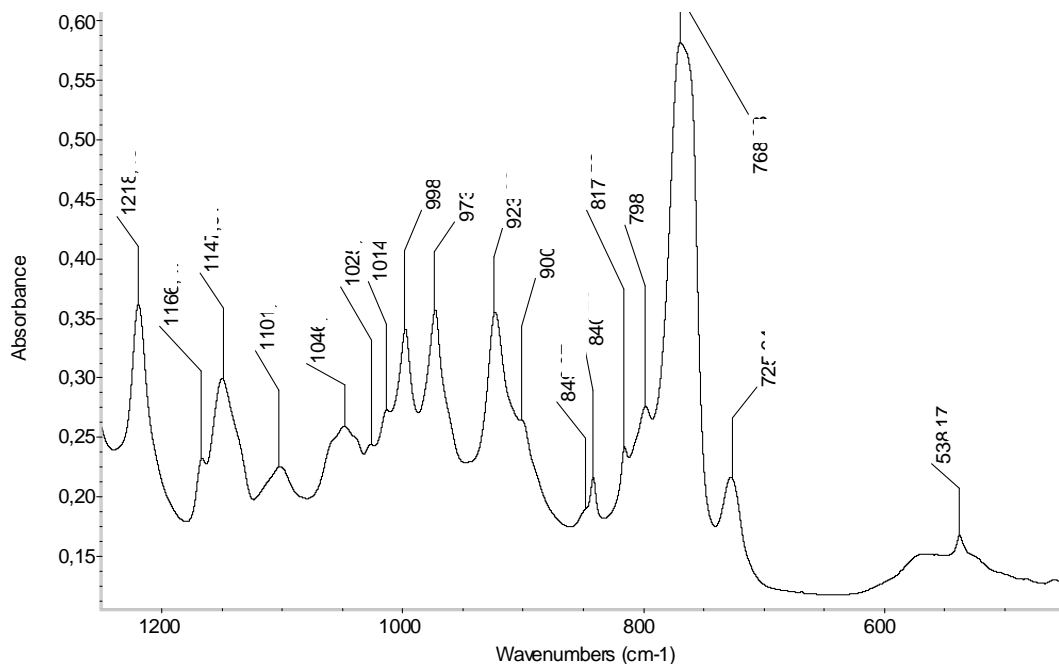
#### 4.1.2. Analisi FT-IR

Lo studio dei campioni con spettroscopia FT-IR è stato affrontato per cercare di distinguere le diverse fasi amorfa, forma I e I', secondo quanto riportato in letteratura <sup>[4]</sup> <sup>[19]</sup> e per avere un metodo di misura della cristallinità da correlare con i risultati WAXD.

Per le analisi di spettroscopia IR sono stati preparati dei film dello spessore di circa 0.02 cm, ottenuti per stampaggio a compressione dei campioni PBET4, PBET5, PBET8, PBET8-A1 e PBET8-A2.

Sono stati registrati gli spettri IR a diversi tempi di invecchiamento dei film dei campioni.

In Tabella 5 viene riportata l'assegnazione delle bande <sup>[11]</sup><sup>[12]</sup>, che è stata fatta prendendo come esempio di riferimento lo spettro del campione PBET8-A1 invecchiato 13 giorni (Figura 18). In figura è stata riportata solamente la parte dello spettro di interesse per il nostro studio, ovvero da 1250 a 450  $\text{cm}^{-1}$ .



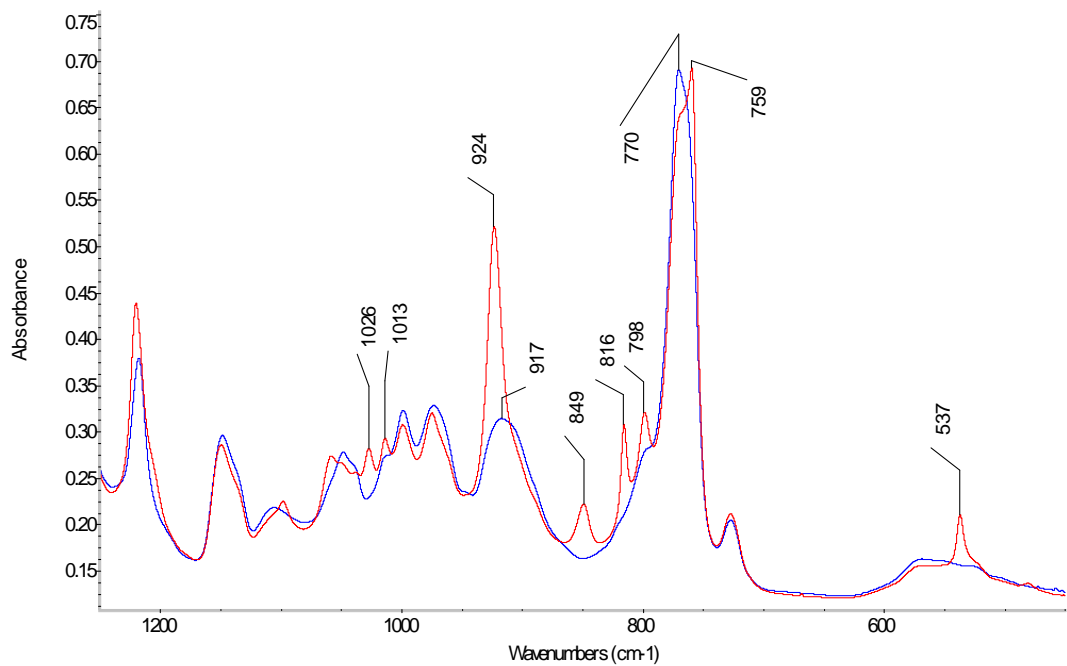
**Figura 18: Spettro IR del film del campione PBET8-A1 invecchiato 13 giorni**

**Tabella 5: Assegnazione delle bande dello spettro IR del film di PBET8-A1 invecchiato** <sup>[19][20]</sup>

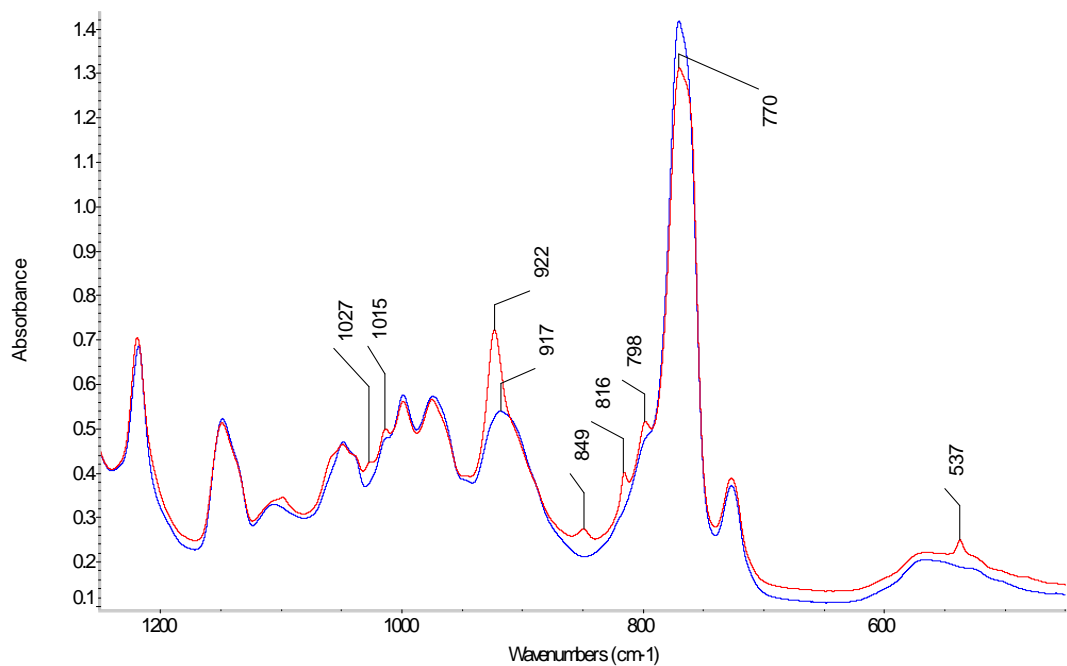
<b>Banda (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Assegnazione</b>	<b>Commento</b>
1218	CH <sub>2</sub> (bb) twisting	Sia PP che PB-1
1166		terPP
1147	CH <sub>2</sub> (bb) twisting	
1046	CH <sub>3</sub> rocking	
1025		cristallino
1014	CH <sub>3</sub> rocking	cristallino
973	CH <sub>3</sub> rocking	
918	-CH <sub>3</sub> rocking e -CH <sub>2</sub> twisting	amorfo
923	-CH <sub>3</sub> rocking e -CH <sub>2</sub> twisting	cristallino
900		terPP
849	-CH <sub>3</sub> rocking	cristallino
840		terPP
817	C-C simm.	cristallino
798	CH <sub>2</sub> (bb) rocking	cristallino
768	CH <sub>2</sub> (sc) rocking	
725	CH <sub>2</sub> wagging (isolato-random)	C2
538		cristallino

Negli spettri IR dei campioni appena stampati si vede il picco a 918 cm<sup>-1</sup> mentre con l'invecchiamento dei film questa banda si sposta gradualmente a 923 cm<sup>-1</sup>, cresce in intensità e la forma della banda diventa più stretta (Figura 19, 20 e 21). Il picco a 918 cm<sup>-1</sup> si presenta come una banda allargata e si attribuisce alla parte amorfa del copolimero. Grazie a questo picco si può confermare l'isotatticità del poli-1-butene nel copolimero in quanto il PB-1 atattico è caratterizzato dal picco a 936 cm<sup>-1</sup> <sup>[19]</sup>.

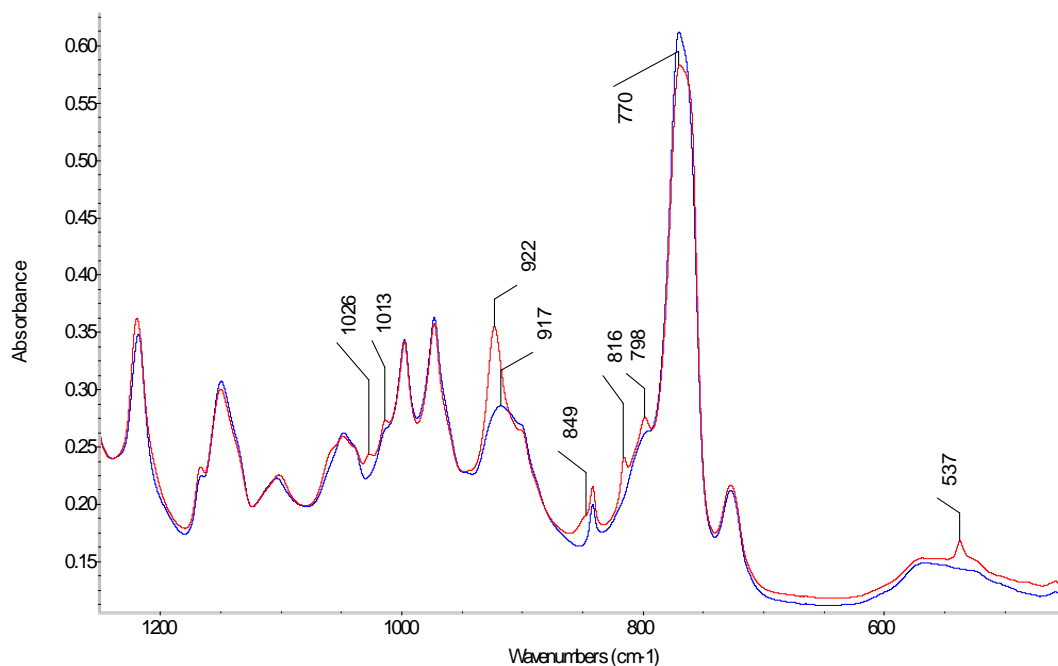
La banda a 923 cm<sup>-1</sup> viene attribuita alla parte cristallina del copolimero, che non è presente nel campione appena stampato e si forma nel tempo. Anche le bande a 1025, 1014, 849, 817, 798 e 538 cm<sup>-1</sup> non sono presenti negli spettri IR dei campioni appena stampati, ma appaiono e crescono in intensità all'aumentare del tempo di invecchiamento, per cui si attribuiscono alla parte cristallina del copolimero (Figura 19, 20, 21). Lo stesso fenomeno si può misurare tramite analisi WAXD (capitolo 3) e DSC, come descritto nel paragrafo 4.1.3.



**Figura 19: Spettri IR del film del campione PBET5 a 0 h (blu) e a 13 giorni (rosso) di invecchiamento**



**Figura 20: Spettri IR del film del campione PBET8 a 0 h (blu) e a 13 giorni (rosso) di invecchiamento**



**Figura 21: Spettri IR del film del campione PBET8-A1 a 0 h (blu) e a 13 giorni (rosso) di invecchiamento**

Il picco a  $725\text{ cm}^{-1}$  conferma la presenza di etilene copolimerizzato random con l'1-butene perchè il polietilene cristallino avrebbe dato un doppietto a  $720\text{-}730\text{ cm}^{-1}$ .

Negli spettri dei campioni PBET8-A1 e PBET8-A2 si rintracciano i picchi caratteristici del terPP a  $1166$ ,  $900$  e  $840\text{ cm}^{-1}$ .

### ***Identificazione delle fasi cristalline***

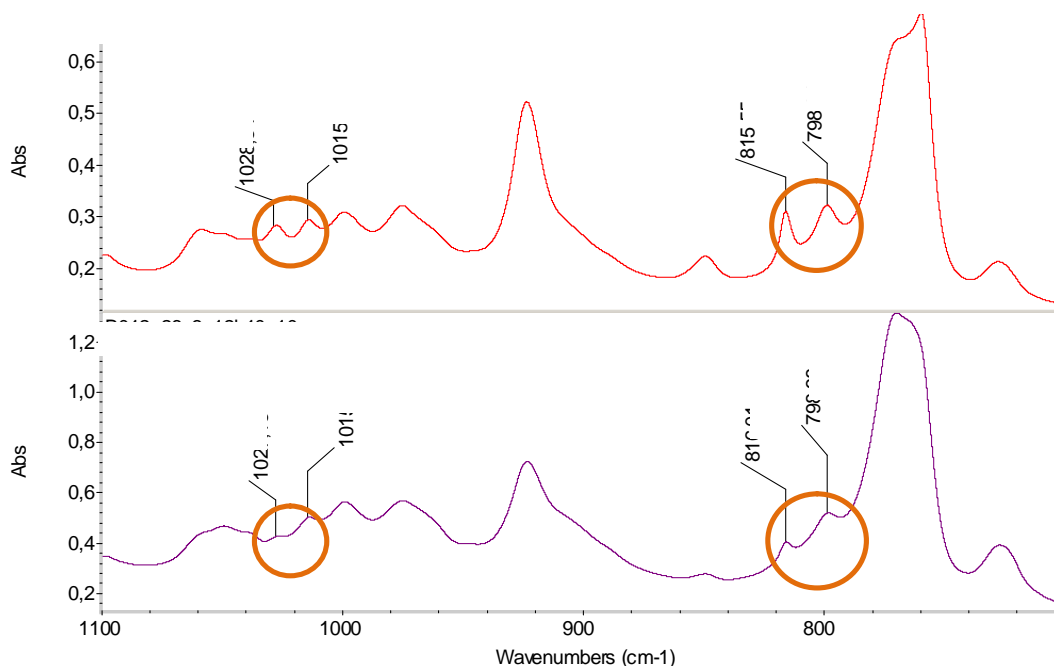
Secondo Goldbach <sup>[4]</sup>, si possono distinguere la forma I “twinned” e la forma I’ “untwinned” grazie ai picchi a  $810$  e  $792\text{ cm}^{-1}$  e a  $1025$  e  $1008\text{ cm}^{-1}$  che hanno intensità diverse per le due forme, come esplicitato in Tabella 6, dove si definisce  $A_{ddd}$  l’assorbanza della banda *ddd*.

**Tabella 6: Bande IR per differenziare le forme I e I’**

<b>Forma I</b>	<b>Forma I’</b>
$A_{810} > A_{792}$	$A_{810} < A_{792}$
$A_{1025} > A_{1008}$	$A_{1025} < A_{1008}$

Negli spettri dei campioni PBET4 e PBET5 i picchi a  $817$  e  $798\text{ cm}^{-1}$  hanno circa la stessa intensità come anche la coppia di picchi a  $1027$  e  $1013\text{ cm}^{-1}$  (Figura 22): possiamo

dire che nella fase cristallina coesiste sia la forma I che la forma I'. Nei campioni PBET8, PBET8-A1 e PBET8-A2 la banda a  $798\text{ cm}^{-1}$  ha intensità maggiore della banda a  $815\text{ cm}^{-1}$  e il picco a  $1014\text{ cm}^{-1}$  ha maggiore intensità del picco a  $1025\text{ cm}^{-1}$  (Figura 22): questo è in linea con il profilo individuato per la presenza della sola forma I'. Questi dati vengono confermati dalla DSC, come vedremo nel paragrafo 4.1.3.



**Figura 22: Confronto fra gli spettri dei campioni PBET5 (in rosso) e PBET8 (in viola) per distinguere le forme I e I'.**

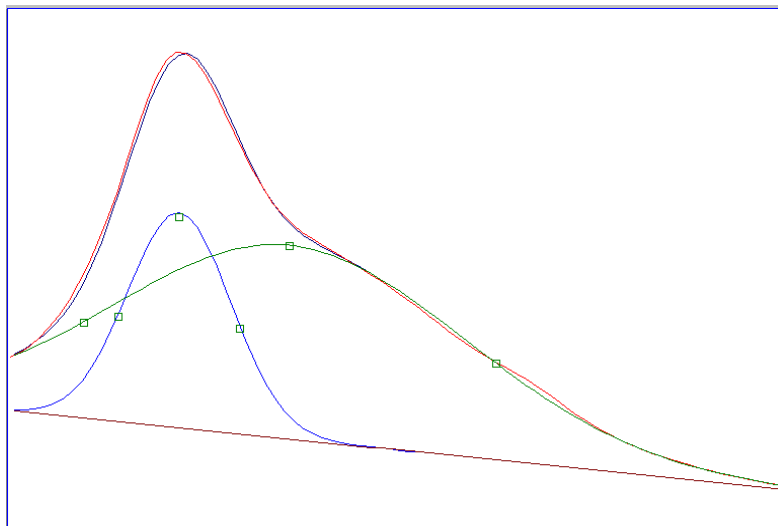
### ***Variazione del grado di cristallinità***

Poichè negli spettri IR si sono rintracciate delle bande attribuibili alla fase/i cristallina e alla fase amorfa, si è cercato di valutare una cinetica di cristallizzazione dei campioni. Per fare questo sono stati presi come esempio i dati ottenuti via WAXD e DSC dai lavori svolti da De Rosa <sup>[21]</sup>.

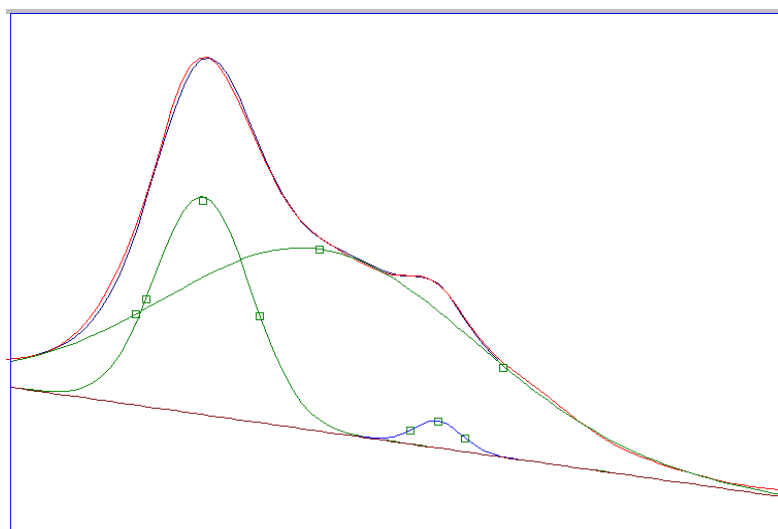
Per calcolare l'aumento di cristallinità dei campioni si è valutato l'incremento del picco attribuito alla parte cristallina ( $923\text{ cm}^{-1}$ ) rispetto alla banda caratteristica della parte amorfa ( $918\text{ cm}^{-1}$ ). È stato definito *Rca* il rapporto fra l'intensità del picco a  $923\text{ cm}^{-1}$  e quella a  $918\text{ cm}^{-1}$ .

Le intensità di queste bande sono state calcolate tramite curve fitting calcolato con il package GRAMS v8 della Thermo Galactic. Per i campioni PBET4, PBET5 e PBET8,

che non contengono terPP, il fitting è stato fatto sui picchi a  $923\text{ cm}^{-1}$  e  $918\text{ cm}^{-1}$ , come mostrato in Figura 23, mentre per i campioni PBET8-A1 e PBET8-A2 che contengono terPP il fitting ha compreso anche il picco a  $898\text{ cm}^{-1}$  (Figura 24).



**Figura 23: Risultato del curve fitting dei picchi a  $923\text{ cm}^{-1}$  (in blu) e  $918\text{ cm}^{-1}$  (in verde) dello spettro IR del campione PBET8 (in rosso)**



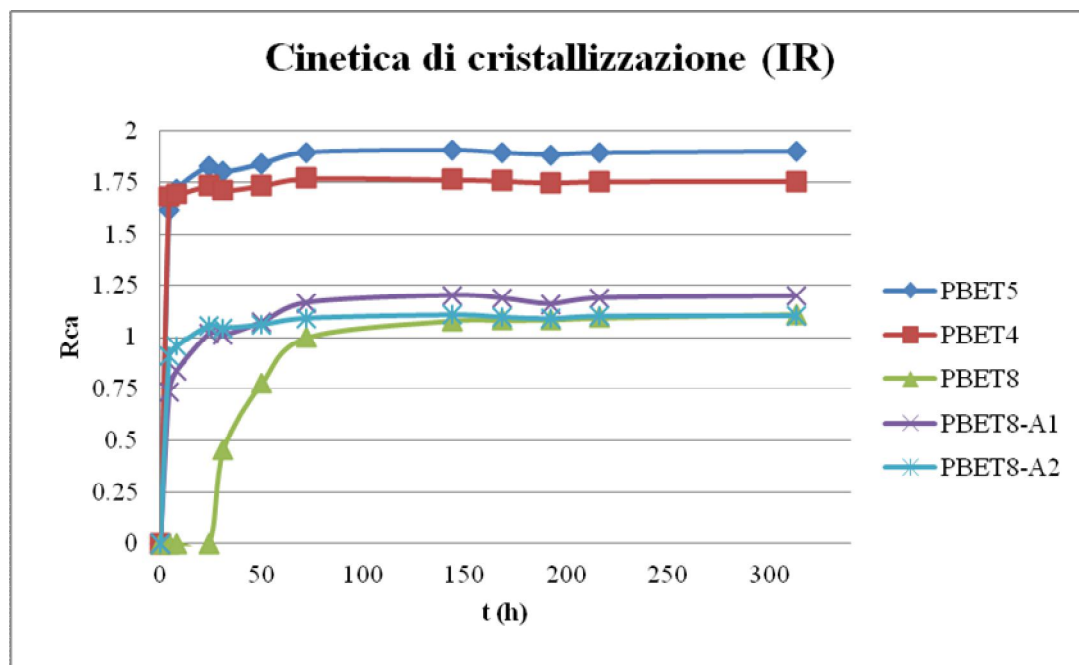
**Figura 24: Risultato del curve fitting dei picchi a  $923\text{ cm}^{-1}$  (banda stretta in verde),  $918\text{ cm}^{-1}$  (banda allargata in verde) e  $898\text{ cm}^{-1}$  (in blu) dello spettro IR del campione PBET8-A1 (in rosso)**

Per ogni campione sono stati riportati in Tabella 7 i rapporti *Rca* calcolati, in funzione del tempo di invecchiamento.

**Tabella 7: Rapporto (Rca) fra le intensità delle bande a 923 e 910  $\text{cm}^{-1}$  in funzione del tempo di invecchiamento dei campioni**

	<i>PBET4</i>	<i>PBET5</i>	<i>PBET8</i>	<i>PBET8-A1</i>	<i>PBET8-A2</i>
<b>t (h)</b>	<b>Rca</b>	<b>Rca</b>	<b>Rca</b>	<b>Rca</b>	<b>Rca</b>
<b>0</b>	0	0	0	0	0
<b>4.3</b>	1.6798	1.6166	0	0.7343	0.9098
<b>8</b>	1.6921	1.7197	0	0.8369	0.9566
<b>24</b>	1.7356	1.8279	0	1.0175	1.0560
<b>31</b>	1.7134	1.8010	0.4540	1.0096	1.0447
<b>50</b>	1.7362	1.8389	0.7760	1.0723	1.0603
<b>72</b>	1.7704	1.8940	0.9985	1.1658	1.0909
<b>144</b>	1.7649	1.9047	1.0802	1.2005	1.1065
<b>168</b>	1.7593	1.8926	1.0824	1.1867	1.0961
<b>192</b>	1.7500	1.8831	1.0847	1.1594	1.0883
<b>216</b>	1.7564	1.8924	1.0937	1.1877	1.1003
<b>313</b>	1.7573	1.8991	1.1103	1.1978	1.1019

Con questi dati si è potuta valutare la cinetica di cristallizzazione dei campioni, riportata in Figura 25.



**Figura 25: Profili delle cinetiche di cristallizzazione ottenute dall'analisi IR dei film dei 5 campioni**

Si osserva che al diminuire del contenuto di C2 nel copolimero la velocità di cristallizzazione e il grado di cristallinità dei campioni aumentano.

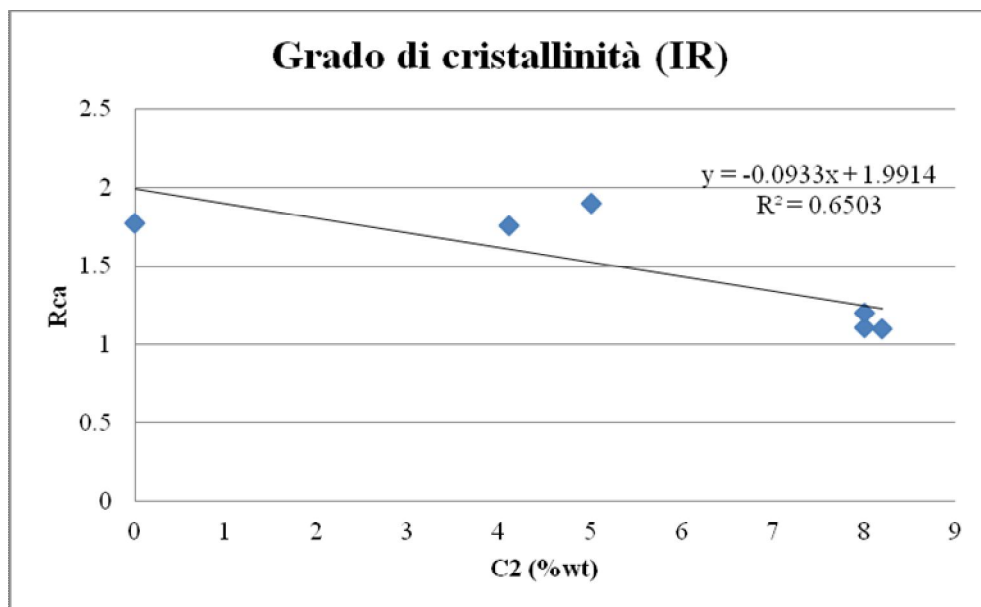
I campioni PBET4 e PBET5 che contengono rispettivamente il 4.1 e 5%wt di C2 raggiungono il plateau della curva  $Rca$  vs  $t$  in tempi più brevi degli altri campioni, cioè in circa 4½ h invece di 24 h.

Si conferma inoltre la capacità del terPP di velocizzare il processo di cristallizzazione. In Figura 25 si può vedere che la curva riferita al campione PBET8, che ha lo stesso contenuto di C2 dei campioni PBET8-A1 e PBET8-A2, rimane a zero fino a circa 24 h per poi raggiungere il plateau intorno alle 144 h, mentre per gli altri due campioni (PBET8-A1 e PBET8-A2) il plateau viene raggiunto già nelle 24 h.

I campioni PBET4 e PBET5, con minore modifica di C2, hanno valori di  $Rca$  superiori rispetto ai campioni PBET8, PBET8-A1 e PBET8-A2 che contengono circa l'8%wt di C2 (Tabella 8 e Figura 26). Si conferma l'andamento del grado di cristallinità in funzione del contenuto di etilene ottenuto dalle analisi WAXD (capitolo 3).

**Tabella 8: Valori del rapporto  $Rca$  in funzione del contenuto di C2 dei campioni**

	HOMOPB	PBET4	PBET5	PBET8	PBET8-A1	PBET8-A2
C2 (%wt)	0	4.1	5	8	8	8.2
$Rca$	1.7757	1.7574	1.8991	1.1103	1.1977	1.1019



**Figura 26: Profilo del grado di cristallinità in funzione del contenuto di C2 dei campioni**



### 4.1.3. Analisi DSC

Tramite analisi DSC è possibile distinguere forme cristalline diverse grazie ai picchi di fusione che si trovano a  $T_m$  caratteristiche. Questa peculiarità è stata sfruttata per conoscere il tipo di fase cristallina presente nei campioni in esame. Dalla letteratura infatti la fase I e la fase I' sono distinguibili via DSC ma non tramite WAXD.

In Tabella 9 sono stati riportati i dati raccolti dalle analisi DSC dei campioni HOMOPB, PBET4, PBET5, PBET8, PBET8-A1 e PBET8-A2 invecchiati 10 giorni.

**Tabella 9: Risultati delle analisi DSC dei campioni in esame**

	<b>HOMOPB</b>	<b>PBET4</b>	<b>PBET5</b>	<b>PBET8</b>	<b>PBET8-A1</b>	<b>PBET8-A2</b>
<b><math>T_m</math> forma I' (°C)</b>		38.76	38.30	39.59	38	37.9
<b><math>T_m</math> forma I (°C)</b>	116.32	54.65	51.70			
<b><math>\Delta H_I</math> (J/g)</b>	47.74					
<b><math>\Delta H_{I+I'}</math> (J/g)</b>		33.18	27.06			
<b><math>\Delta H_I</math> (J/g)</b>				11.11	10.37	8.46

I campioni PBET4 e PBET5 a basso contenuto di C2 presentano due endoterme a  $\sim 38^\circ\text{C}$  e  $\sim 52^\circ\text{C}$ , attribuite rispettivamente alla fusione della forma I' e della forma I, mentre i campioni PBET8, PBET8-A1 e PBET8-A2 hanno un solo picco di fusione a  $\sim 38^\circ\text{C}$  caratteristico della forma I'.

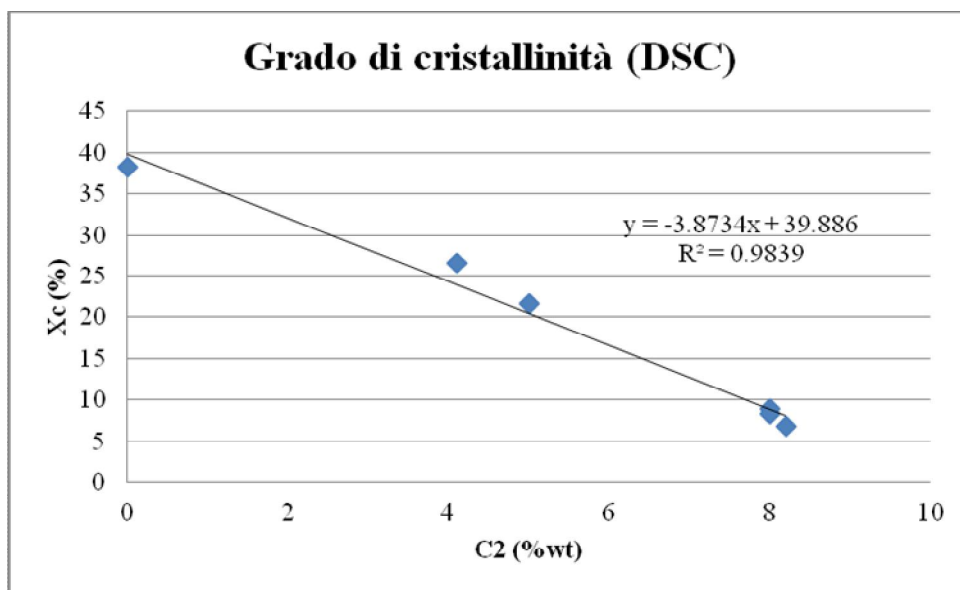
Nei termogrammi dei campioni PBET8-A1 e PBET8-A2 si osservano anche un picco di fusione a circa  $\sim 137^\circ\text{C}$  nella rampa di riscaldamento e un picco di cristallizzazione a  $\sim 45^\circ\text{C}$  (PBET8-A1) o  $\sim 65^\circ\text{C}$  (PBET8-A2) nella rampa di raffreddamento. Poichè questi picchi sono stati rintracciati solo per i campioni contenenti terPP possiamo attribuirli alla fusione-cristallizzazione del terpolimero. Inoltre questi picchi sono presenti anche nei termogrammi dei campioni PBET8-A1 e PBET8-A2 appena raffreddati dal fuso, a conferma dei risultati ottenuti dalle analisi WAXD che vedevano la sola forma cristallina del terPP, sempre nei campioni appena raffreddati dal fuso.

### ***Variazione del grado di cristallinità***

Dai termogrammi DSC si è calcolato il grado di cristallinità dei campioni ( $X_c$ ) grazie alla relazione  $X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0}$ , dove  $\Delta H_m$  è il valore sperimentale e  $\Delta H_m^0$  è il valore tabulato per un poli-1-butene cristallino al 100% e vale 125 J/g <sup>[22]</sup>. Si è così valutato come il grado di cristallinità vari con la percentuale di C2 dei campioni. I dati raccolti sono riportati in Tabella 10.

**Tabella 10: Dati di  $\Delta H$  e  $X_c$  dei campioni a diversa percentuale di C2**

	HOMOPB	PBET4	PBET5	PBET8	PBET8-A1	PBET8-A2
<b>C2 (%wt)</b>	0	4.1	5	8	8	8.2
<b><math>\Delta H_f</math> (J/g)</b>	47.74					
<b><math>\Delta H_{f+T}</math> (J/g)</b>		33.18	27.06			
<b><math>\Delta H_f</math> (J/g)</b>				11.11	10.37	8.46
<b><math>X_c</math> (%)</b>	38	27	22	9	8	7



**Figura 27: Profilo della percentuale di cristallinità in funzione del contenuto di C2 dei campioni**

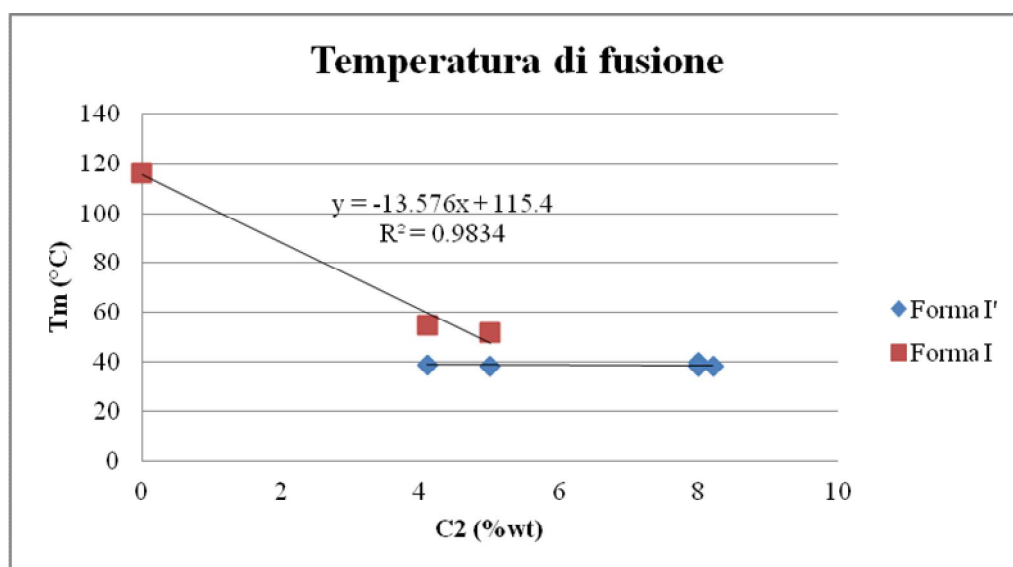
La percentuale di cristallinità dei campioni diminuisce all'aumentare del C2 legato nei copolimeri e il profilo  $X_c$  vs C2 in Figura 27 è in linea con i risultati ottenuti con le analisi WAXD (capitolo 3) e FTIR (paragrafo 4.1.2).

### *Andamento della temperatura di fusione*

E' noto che la temperatura di fusione diminuisce all'aumentare del contenuto di C2 dei campioni. Partendo dall'omopolimero di poli-1-butene e aumentando la modifica di C2, i campioni passano dall'avere una sola forma cristallina I, alla coesistenza delle forme I e I' (nei campioni PBET4 e PBET5 con il 4.1 e 5% wt di C2), fino alla presenza della sola forma I', nei campioni PBET8, PBET8-A1 e PBET8-A2 con l'8%wt di etilene (Tabella 11 e Figura 28).

**Tabella 11: Temperature di fusione dei campioni a diversa percentuale di C2**

	HOMOPB	PBET4	PBET5	PBET8	PBET8-A1	PBET8-A2
<b>C2 (%wt)</b>	0	4.1	5	8	8	8.2
<b>Tm forma I' (°C)</b>		38.76	38.3	39.59	38	37.9
<b>Tm forma I (°C)</b>	116.32	54.65	51.7			

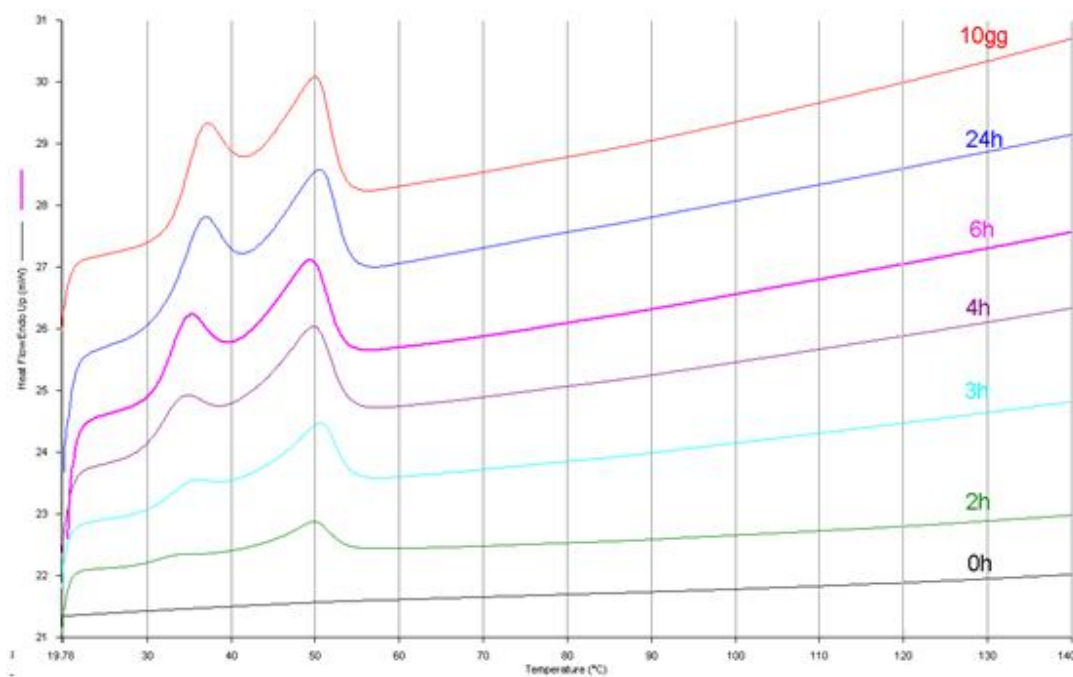


**Figura 28: Variazione delle Tm in funzione della percentuale di C2 dei campioni**

### *Identificazione delle fasi cristalline*

Si è cercato di vedere come le fasi I e I' si sviluppino nel tempo nel campione PBET5, non essendo stato possibile con l'analisi WAXD in temperatura (paragrafo 4.1.1).

I termogrammi ottenuti ai diversi tempi di invecchiamento del campione PBET5 sono mostrati in Figura 29.



**Figura 29: Termogrammi DSC del campione PBET5 a diversi tempi di invecchiamento**

In Tabella 12 sono riportati i valori di  $\Delta H$  ottenuti e le temperature di fusione, associate ai due picchi del campione PBET5, a diversi tempi di invecchiamento.

**Tabella 12: Risultati delle analisi DSC del campione PBET5 a diversi tempi di invecchiamento**

<b>t (h)</b>	<b><math>\Delta H</math> (J/g)</b>	<b>Tm forma I' (°C)</b>	<b>Tm forma I (°C)</b>
<b>2</b>	5.65	34.12	49.77
<b>3</b>	10.97	35.38	50.41
<b>4</b>	18.96	34.63	49.73
<b>6</b>	21.63	35.08	49.27
<b>24</b>	24.23	36.78	50.42
<b>240</b>	25.90	37.14	49.94

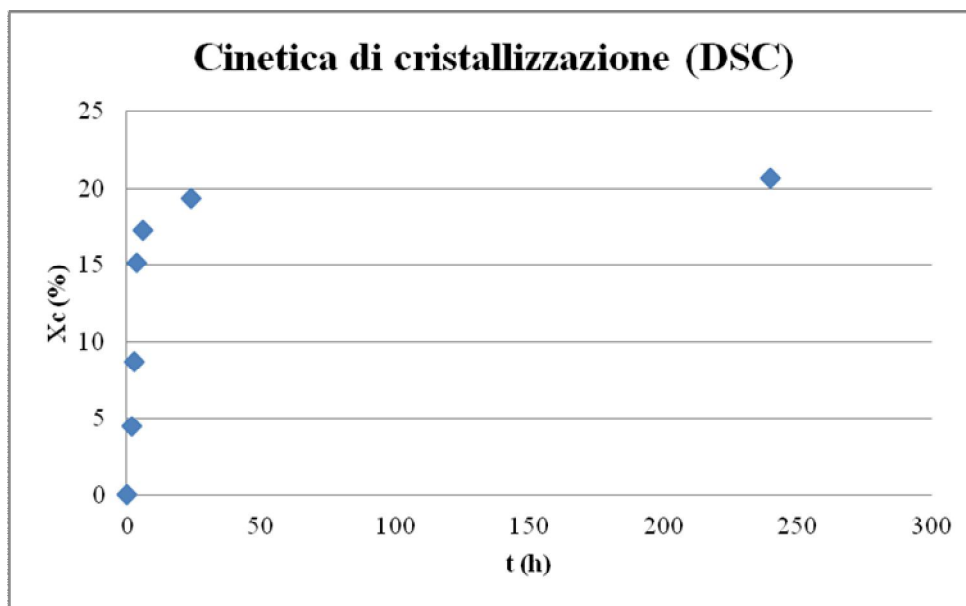
Si può vedere che il campione PBET5 presenta due picchi di fusione a  $\sim 35^\circ\text{C}$  e a  $\sim 50^\circ\text{C}$ , il primo associato alla fusione della parte cristallina del campione in forma I' e il secondo associato alla fusione della parte in forma I. I due picchi crescono insieme e la

crescita dell'uno non comporta la diminuzione dell'altro: le due fasi si sviluppano insieme nel tempo e coesistono dall'inizio alla fine del processo di cristallizzazione.

Il  $\Delta H$  di fusione, calcolato per la somma delle aree dei due picchi, aumenta nel tempo: il grado di cristallinità del campione aumenta fino a raggiungere un plateau dopo circa un giorno di invecchiamento (Tabella 13 e Figura 30). Si confermano gli andamenti osservati con le analisi FTIR (paragrafo 4.1.2).

**Tabella 13: Valori della percentuale di cristallinità a diversi tempi di invecchiamento del campione PBET5**

<b>t (h)</b>	<b>Xc (%)</b>
<b>0</b>	<b>0</b>
<b>2</b>	<b>5</b>
<b>3</b>	<b>9</b>
<b>4</b>	<b>15</b>
<b>6</b>	<b>17</b>
<b>24</b>	<b>19</b>
<b>240</b>	<b>21</b>



**Figura 30: Andamento della percentuale di cristallinità in funzione del tempo di invecchiamento del campione PBET5**

#### 4.1.4. Analisi NMR SS

Con la tecnica  $^{13}\text{C}$  NMR in soluzione si ottengono informazioni sulla randomizzazione, tatticità e composizione del copolimero. Poichè con la tecnica in soluzione il campione viene sciolto in solvente e perde la sua organizzazione tridimensionale, essa non ci permette di studiare la struttura dei campioni allo stato solido. È stato così necessario ricorrere alla tecnica  $^{13}\text{C}$  NMR allo stato solido. Lo scopo dell'analisi è ottenere informazioni sulla struttura dei campioni per correlarla alle loro proprietà.

Per le analisi di risonanza magnetica nucleare allo stato solido (NMR SS) il campione deve essere sottoforma di polvere fine per riempire il rotore (portacampione in zirconia del diametro di 4 mm) in maniera omogenea, altrimenti le disomogeneità possono provocare squilibri durante la rotazione che nel peggiore dei casi causano la rottura del *probe*.

Per questo motivo i pellet dei campioni PBET4, PBET5, PBET8, PBET8-A1, PBET8-A2 e dei riferimenti HOMOPB e terPP sono stati macinati con un mulino a sfere criogenico CryoMill della Retsch. In questo strumento la giara di macinazione viene raffreddata in continuo con azoto liquido dal sistema di raffreddamento integrato prima e durante il processo di macinazione per mantenere la temperatura a  $-196^{\circ}\text{C}$ .

È stato necessario usare un mulino criogenico perchè i campioni da analizzare avendo bassa cristallinità e bassa  $T_m$  sono molto sensibili all'attrito e fondono molto facilmente. Per lo stesso motivo anche l'attrezzatura per riempire i rotori è stata mantenuta in ghiaccio secco ( $-78^{\circ}\text{C}$ ) durante tutta la preparativa.

Si è infatti osservato che le polveri macinate, lasciate a temperatura ambiente in un contenitore, si appiccicano tra loro creando una patina (Figura 31), forse assorbendo l'umidità dell'aria.



**Figura 31: Patina della polvere macinata del campione PBET8 formatasi a temperatura ambiente**

#### ***Analisi ATR sulle polveri dei campioni macinati***

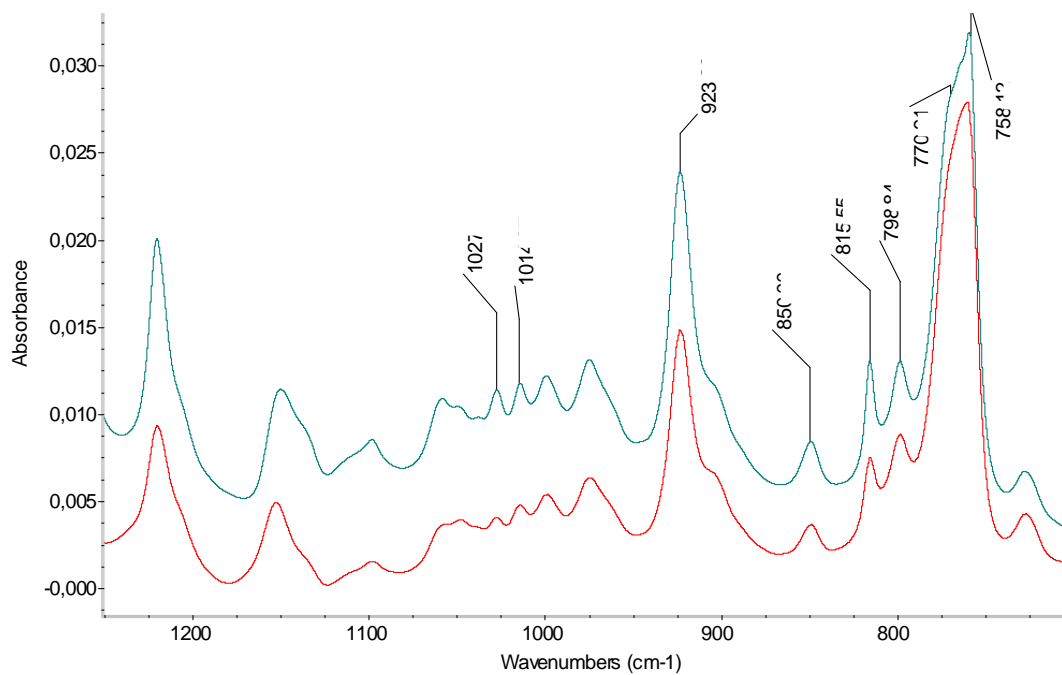
Prima di procedere con l'analisi NMR SS delle polveri macinate, si è accertato che la macinazione non avesse indotto delle trasformazioni/transizioni di fase nel materiale. A questo proposito le polveri dei campioni sono state analizzate con spettrofotometro FTIR in ATR in modo da avere degli spettri confrontabili con quelli FTIR dei film invecchiati. Come descritto nel paragrafo 4.1.2, con le misure FTIR è possibile distinguere le forme amorfa, I, I' e II del poli-1-butene e ricavare una cinetica di cristallizzazione dei campioni.

La tecnica ATR è stata scelta anche perchè i tempi di analisi sono brevi e i campioni macinati non richiedono particolari preparative: è sufficiente posizionare la polvere sul cristallo e fissarla con il perno.

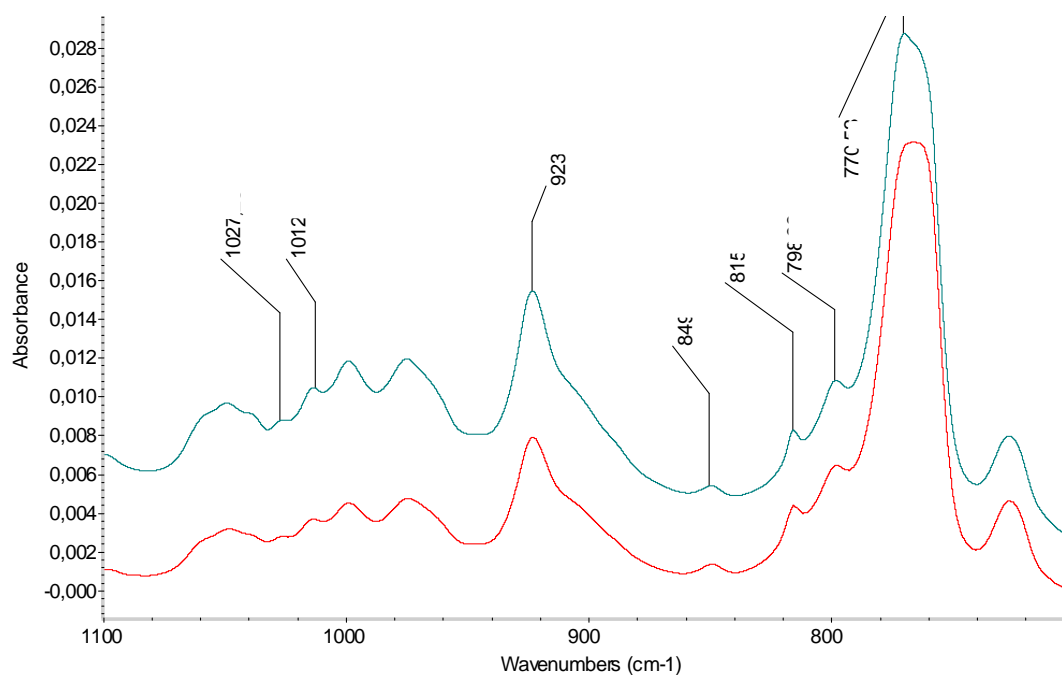
È risultato che le polveri macinate dei campioni PBET4 (Figura 32) e PBET5 hanno uno spettro ATR simile a quello dei film stabili e quindi la parte cristallina in entrambi i campioni si presenta nelle forme I e I'.

Le polveri macinate dei campioni PBET8 (Figura 33), PBET8-A1 e PBET8-A2 (Figura 34) hanno uno spettro ATR simile a quello dei film stabili e quindi la parte cristallina è in forma I'.

La polvere macinata del campione HOMOPB è in forma I (Figura 35).

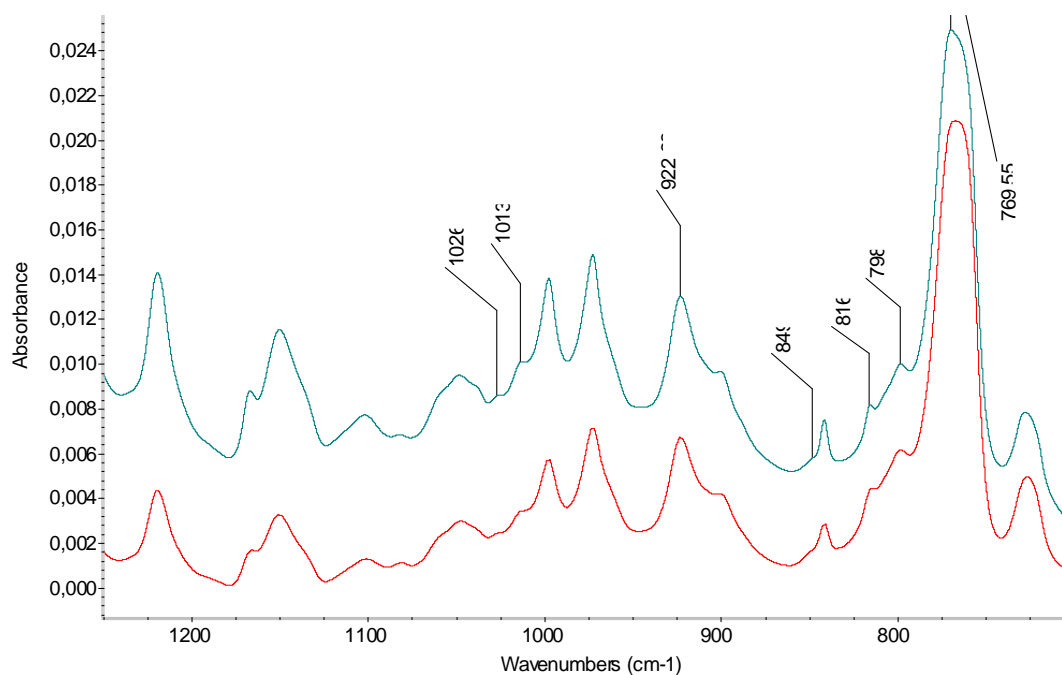


**Figura 32: Confronto fra lo spettro ATR della polvere macinata (in rosso) e lo spettro IR del film (in verde) del campione PBET4**

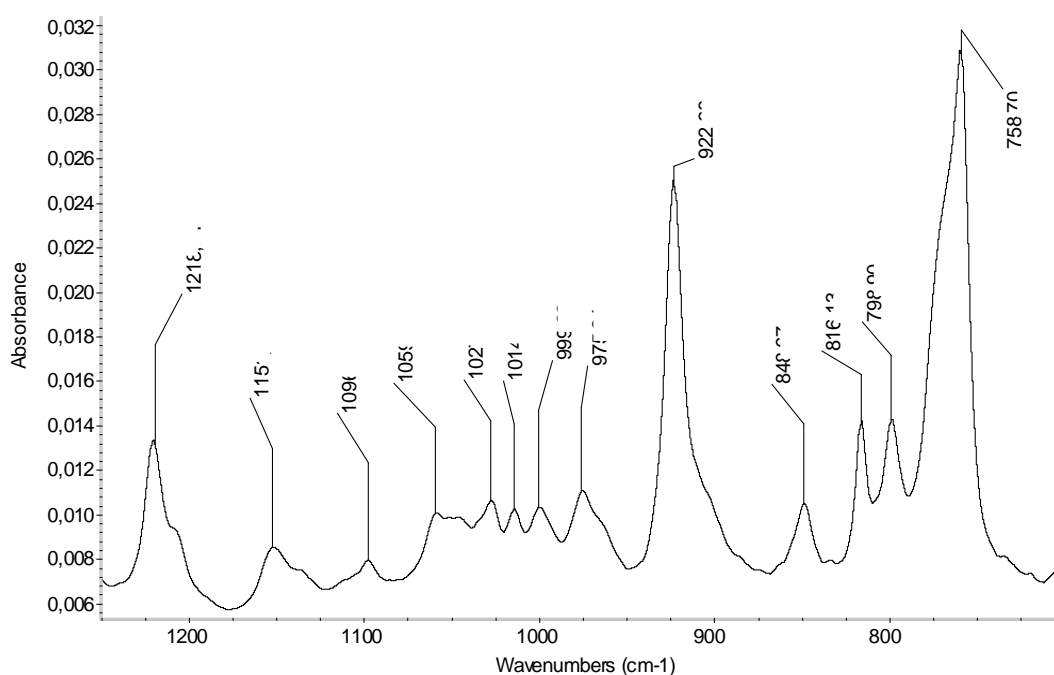


**Figura 33: Confronto fra lo spettro ATR della polvere macinata (in rosso) e lo spettro IR del film (in verde) del campione PBET8**





**Figura 34: Confronto fra lo spettro ATR della polvere macinata (in rosso) e lo spettro IR del film (in verde) del campione PBET8-A2**

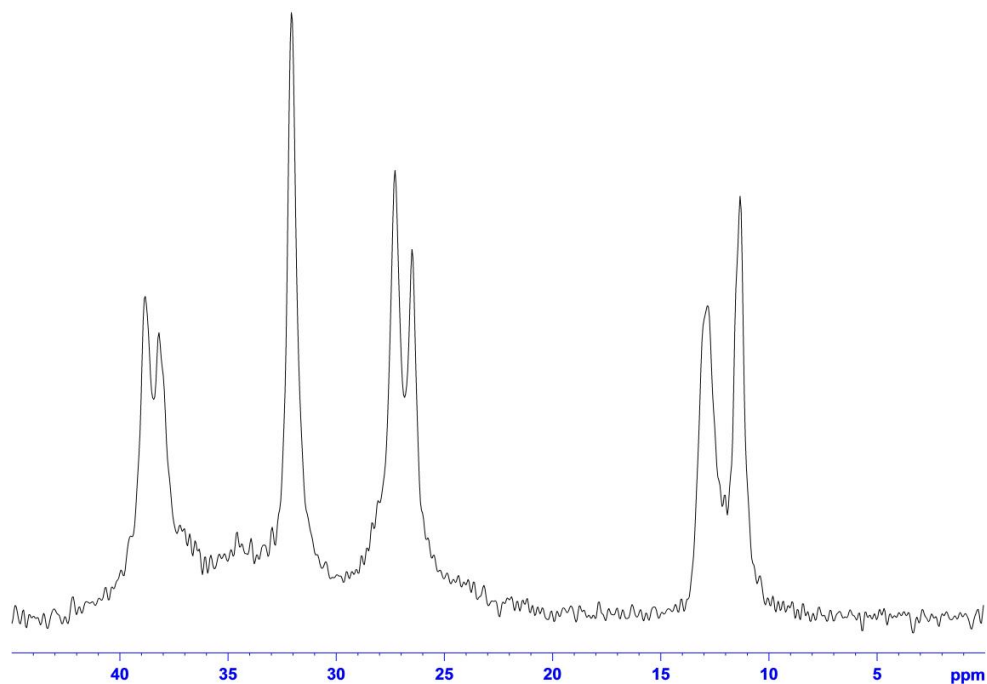


**Figura 35: Spettro ATR della polvere macinata del campione HOMOPB**

### ***Analisi NMR SS***

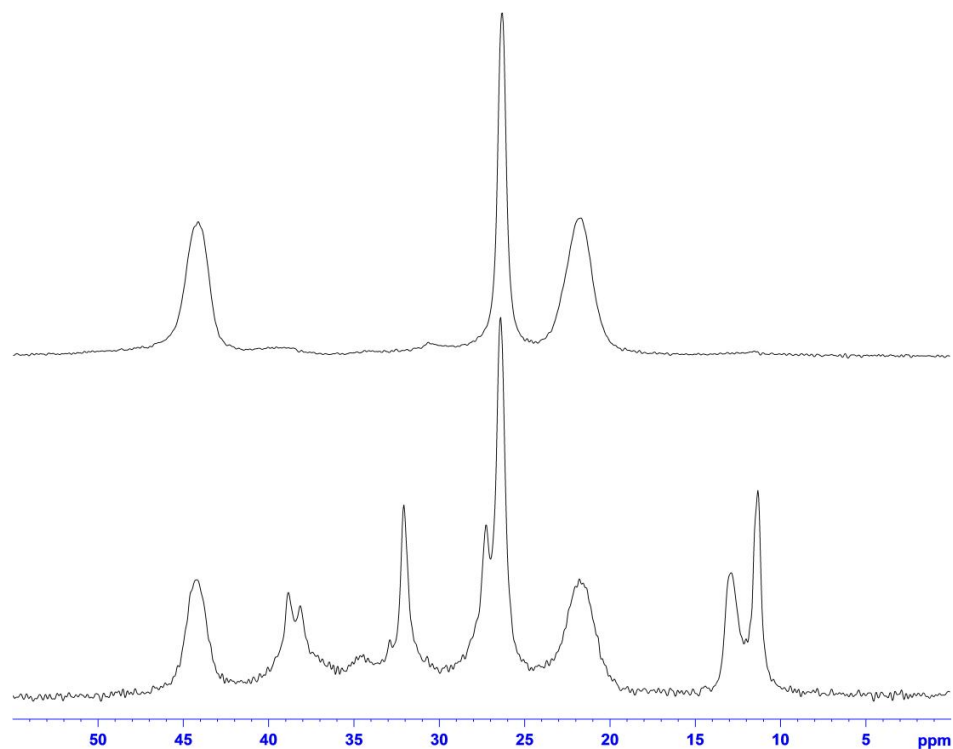
Sono stati registrati gli spettri  $^{13}\text{C}$  CPMAS NMR e  $^{13}\text{C}$  SPE dei campioni PBET4, PBET5, PBET8, PBET8-A1, PBET8-A2 e del riferimento HOMOPB e lo spettro  $^{13}\text{C}$  CPMAS NMR del terPP.

È stata fatta l'assegnazione dei picchi relativi al poli-1-butene <sup>[23]</sup> e al terPP negli spettri  $^{13}\text{C}$  CPMAS NMR dei campioni. Il poli-1-butene presenta i segnali splittati a 11.8 e 12.8 ppm del metile, a 26.0 e 27.0 ppm assegnato al metilene in catena laterale, a 38.0 e 38.9 ppm del metilene della catena principale e il segnale a 32.2 ppm assegnato al metino (Figura 36).



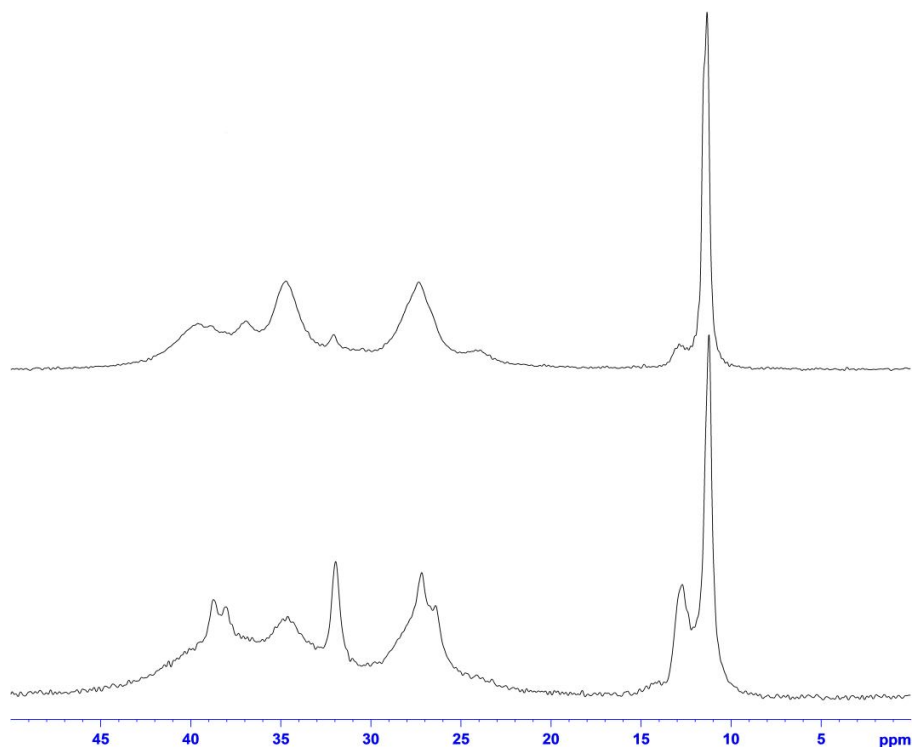
**Figura 36: Spettro  $^{13}\text{C}$  CPMAS NMR del campione PBET8**

Negli spettri  $^{13}\text{C}$  CPMAS NMR dei campioni PBET8-A1 e PBET8-A2 sono stati individuati i segnali del terPP a 21.67 ppm dei gruppi metilenici, a 26.35 ppm dei gruppi metinici e a 44 ppm dei gruppi metilici (Figura 37).



**Figura 37: Spettri  $^{13}\text{C}$  CPMAS NMR del campione PBET8-A2 (in basso) e del campione terPP (in alto)**

Non è stato possibile assegnare tutti i segnali degli spettri  $^{13}\text{C}$  SPE, perchè questi nell'intervallo da circa 22.0 a 44.0 ppm non si presentano come segnali risolti e distinguibili (Figura 38).



**Figura 38: Spettri  $^{13}\text{C}$  SPE del campione PBET8 (in alto) e di PBET8-A2 (in basso)**

Da letteratura <sup>[24]</sup> è stato trovato che nello spettro  $^{13}\text{C}$  NMR SS dell'omopolimero di poli-1-butene lo split del picco relativo al metile (a 11.8 e 12.8 ppm) è dovuto a diverse forme di organizzazione della catena polimerica; in particolare il segnale a 11.8 ppm viene attribuito sia alla parte amorfa che alla forma II e quello a 12.8 ppm alla forma I. Si ritiene che la forma II e l'amorfo abbiano la stessa mobilità e diano un segnale allo stesso chemical shift.

Riferendoci ai risultati ottenuti in questo lavoro di tesi, non essendo stata osservata con nessuna altra tecnica di indagine la forma II nei campioni in esame il picco a 11.8 ppm è stato attribuito esclusivamente alla parte amorfa.

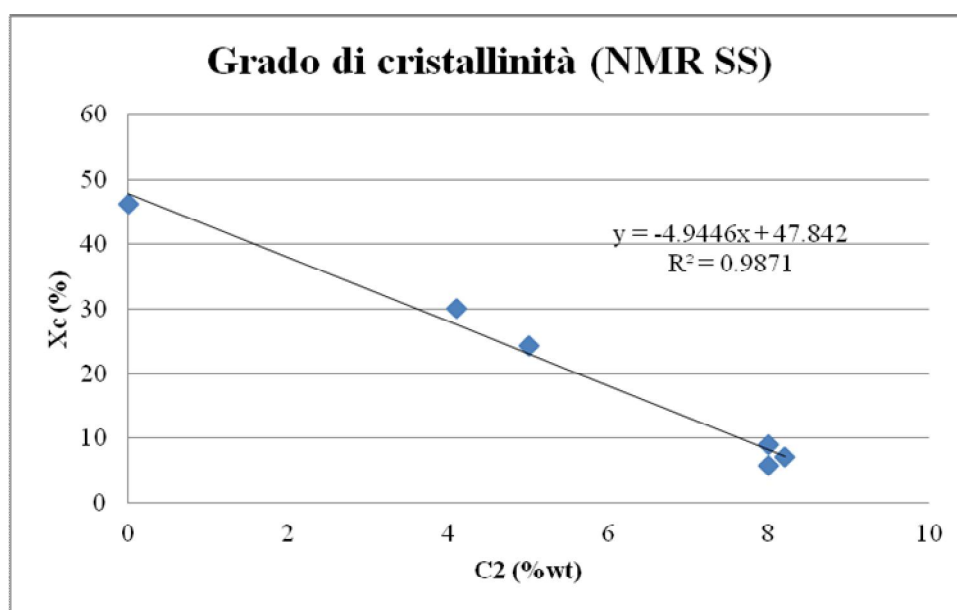
#### ***Variazione del grado di cristallinità***

Dagli spettri  $^{13}\text{C}$  SPE è stato osservato che valutando gli integrali dei segnali a 11.8 e 12.8 ppm (dell'amorfo e della fase I) è possibile ricavare la percentuale di cristallinità del campione in esame (Tabella 14), dato che lo spettro è anche quantitativo oltre che qualitativo (a differenza degli spettri  $^{13}\text{C}$  CPMAS NMR). Anche con questa tecnica si

conferma che il grado di cristallinità diminuisce con il contenuto di etilene dei campioni (Figura 39).

**Tabella 14: Valori della percentuale di cristallinità dei campioni a diverso contenuto di C2, ricavati dagli spettri  $^{13}\text{C}$  SPE**

	HOMOPB	PBET4	PBET5	PBET8	PBET8-A1	PBET8-A2
<b>C2 (%wt)</b>	0	4.1	5	8	8	8.2
<b>Xc (%)</b>	46	30	24	9	6	7



**Figura 39: Percentuale di cristallinità in funzione del contenuto di C2 dei campioni**

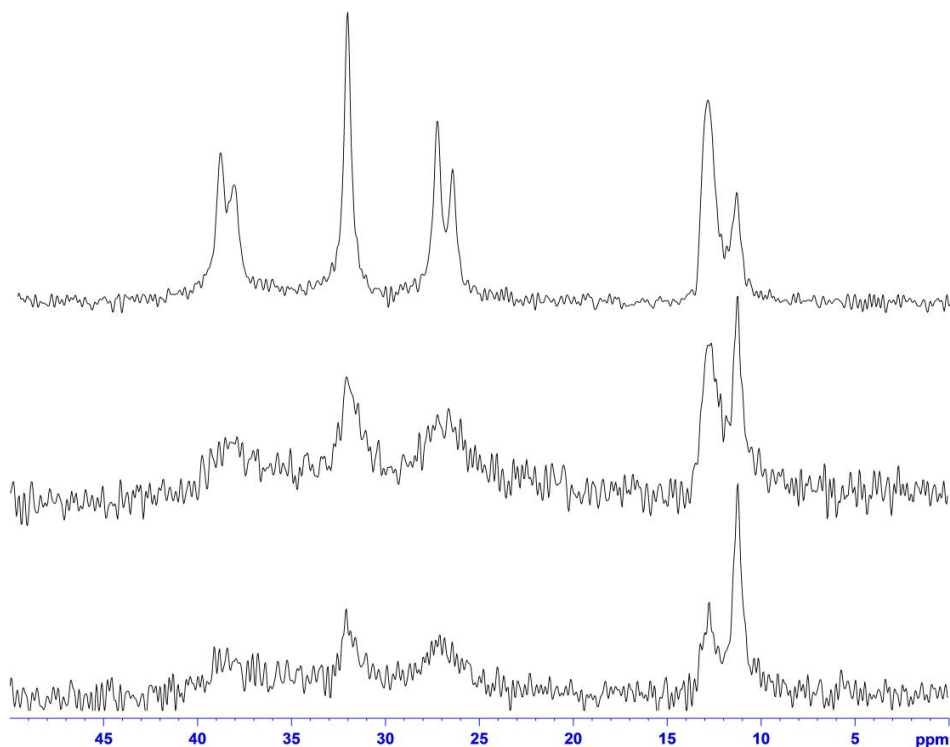
### ***Identificazione delle fasi cristalline***

Si è voluto studiare, così come è stato fatto con le tecniche WAXD, FTIR e DSC (paragrafi 4.1.1, 4.1.2 e 4.1.3), come le forme I e I' evolvano nel tempo e se con l'analisi NMR SS sia possibile distinguerle.

A questo scopo è stato studiato il campione PBET5. È stata fusa la polvere macinata ponendo il rotore con il campione tra le piastre di una pressa a 70°C.

Sono stati registrati gli spettri  $^{13}\text{C}$  CPMAS NMR e  $^{13}\text{C}$  SPE dopo fusione della polvere macinata e a diversi tempi di invecchiamento.

Negli spettri  $^{13}\text{C}$  CPMAS NMR in Figura 40 si può vedere come i profili dei picchi evolvano nel tempo. Al tempo iniziale ( $t = 0$  h) l'intensità del picco a 11.8 ppm è maggiore di quella del picco a 12.8 ppm, mentre dopo 24 h il profilo si inverte.



**Figura 40:** Spettro  $^{13}\text{C}$  CPMAS NMR del campione PBET5 a 0h (in basso), 2h (in mezzo) e 24h (in alto)

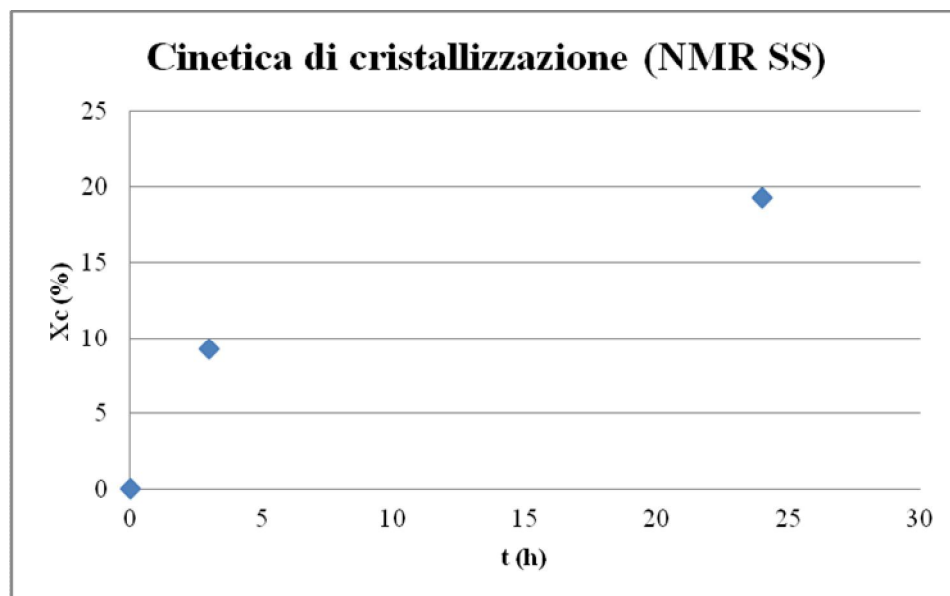
Anche negli spettri  $^{13}\text{C}$  SPE si vede che l'intensità del picco a 12.8 ppm aumenta nel tempo a discapito di quello a 11.8 ppm.

Poiché il picco a 12.8 ppm è attribuito alla forma I del PB-1, si conferma che il campione cristallizza nel tempo.

È stato valutato l'aumento di cristallinità nel tempo del campione calcolando gli integrali dei picchi a 11.8 e 12.8 ppm dagli spettri  $^{13}\text{C}$  SPE, come già spiegato. I risultati sono riportati in Tabella 15. In Figura 41 si osserva che il profilo della cinetica di cristallizzazione è simile a quello ottenuto dalle analisi FTIR e DSC (paragrafo 4.1.2 e 4.1.3), ma a 24 h di invecchiamento non è ancora stato raggiunto il plateau e il valore di cristallinità percentuale è inferiore a quello ricavato dallo spettro  $^{13}\text{C}$  SPE della polvere macinata del campione maturo.

**Tabella 15: Risultati della percentuale di cristallinità del campione PBET5 nel tempo**

<b>t (h)</b>	<b>X<sub>c</sub> (%)</b>
0	0
3	9
24	19



**Figura 41: Evoluzione della cristallinità nel tempo nel campione PBET5**

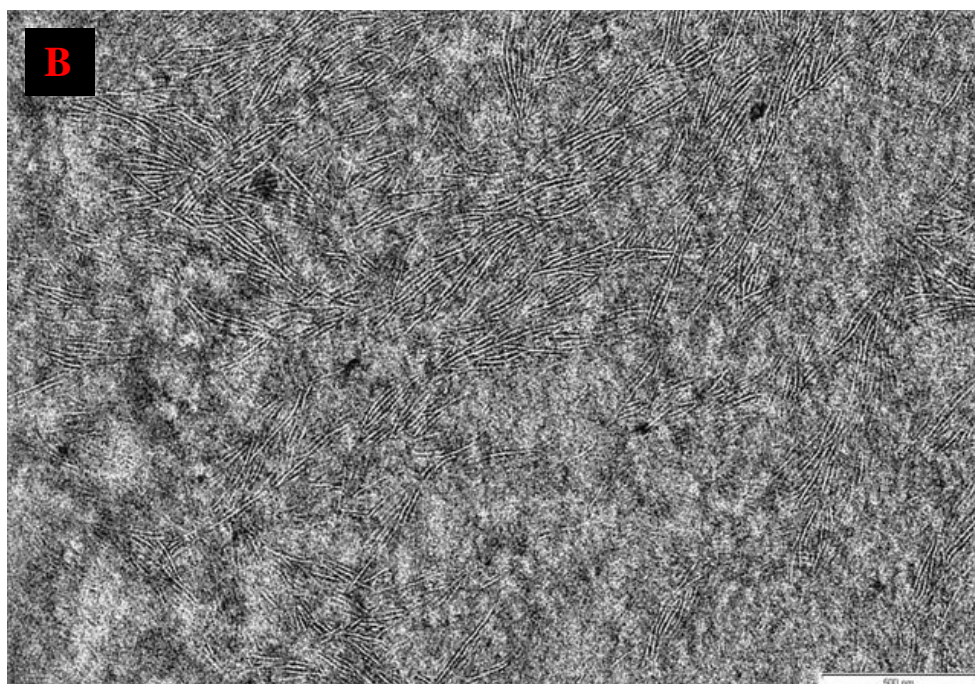
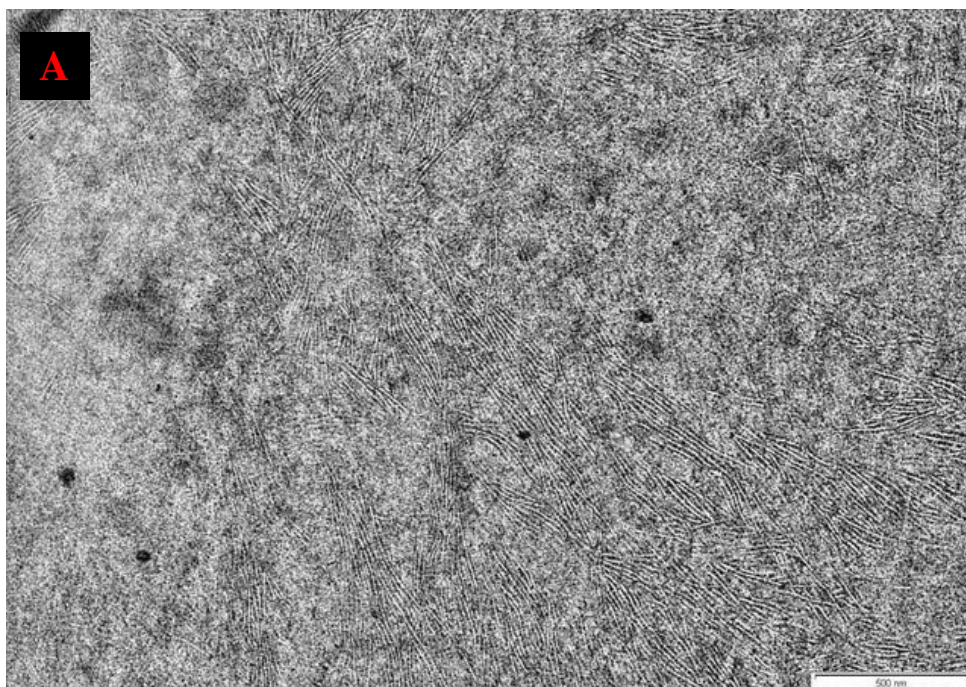
#### **4.1.5. Analisi TEM**

Per conoscere la morfologia ed individuare eventuali differenze strutturali dei campioni in esame si è ricorsi all'analisi al microscopio elettronico in trasmissione.

Sono stati analizzati i campioni PBET5, PBET8, PBET8-A1 (con e senza terPP) e PBET8-A2, prelevando una piccola sezione delle placchette pressofuse (ISO 8986-2) dello spessore di 1 mm.

Si è innanzitutto verificato che i campioni fossero morfologicamente omogenei andando a registrare più foto in diversi punti delle placchette. A titolo di esempio vengono mostrate le foto del campione PBET5 (Figura 42) che si presentano simili e quindi possiamo affermare che il campione, come anche gli altri esaminati, presentano una morfologia omogenea.

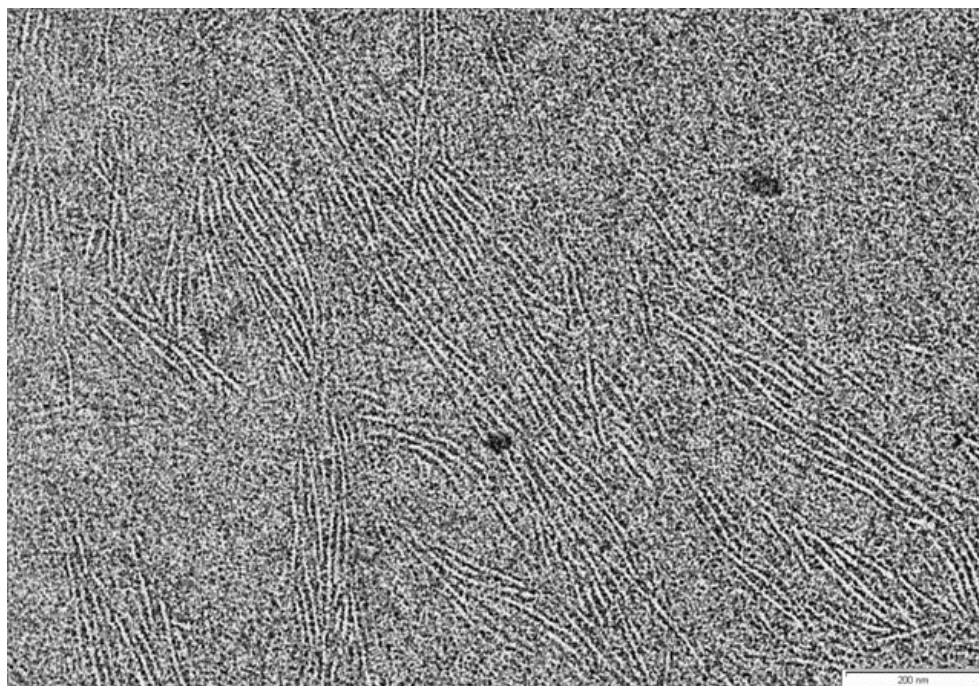




**Figura 42 A e B: Foto TEM di PBET5 con ingrandimento 30000x2 in due zone diverse della placchetta esaminata**

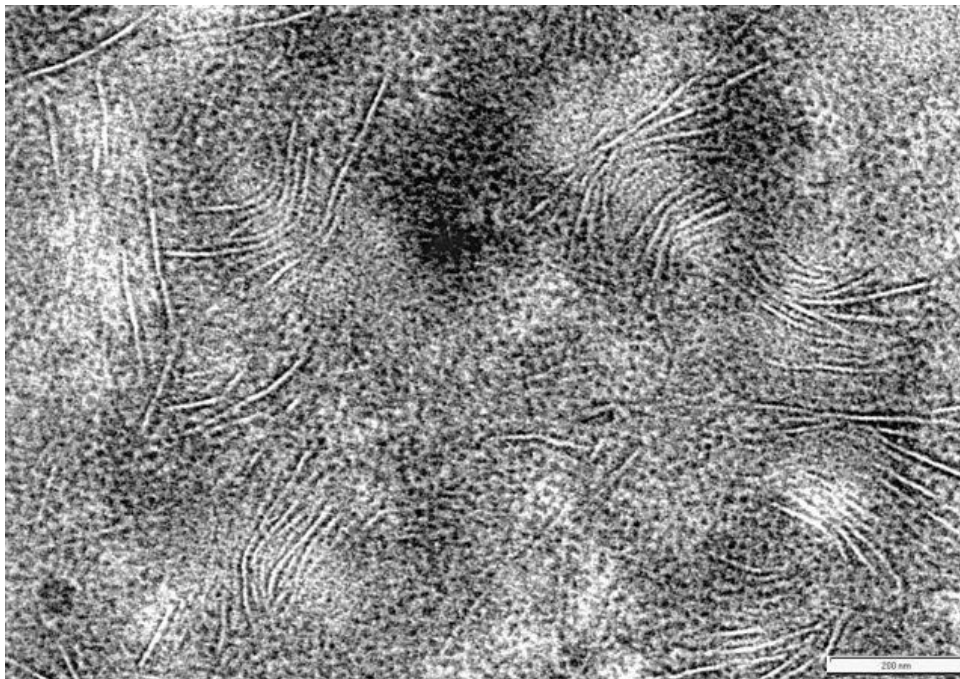


Dalla foto in Figura 43 si osserva che il campione PBET5 possiede una certa periodicità lamellare con piccoli domini di cataste lamellari. Le lamelle sono di discreta lunghezza.



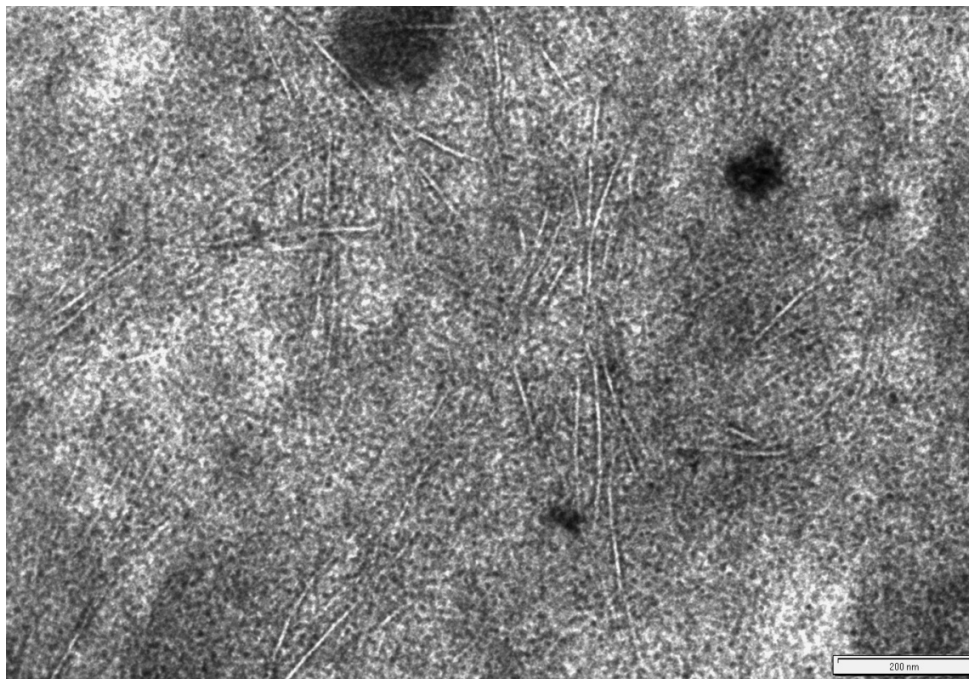
**Figura 43: Foto TEM di PBET5 con ingrandimento 65000x2**

Il campione PBET8 in Figura 44 ha una scarsa quantità di lamelle che si presentano a domini. Rispetto al campione precedente le lamelle non sono lineari ma curve, quasi a volersi organizzare in sferuliti (cosa che non avviene per nessuno dei campioni analizzati).

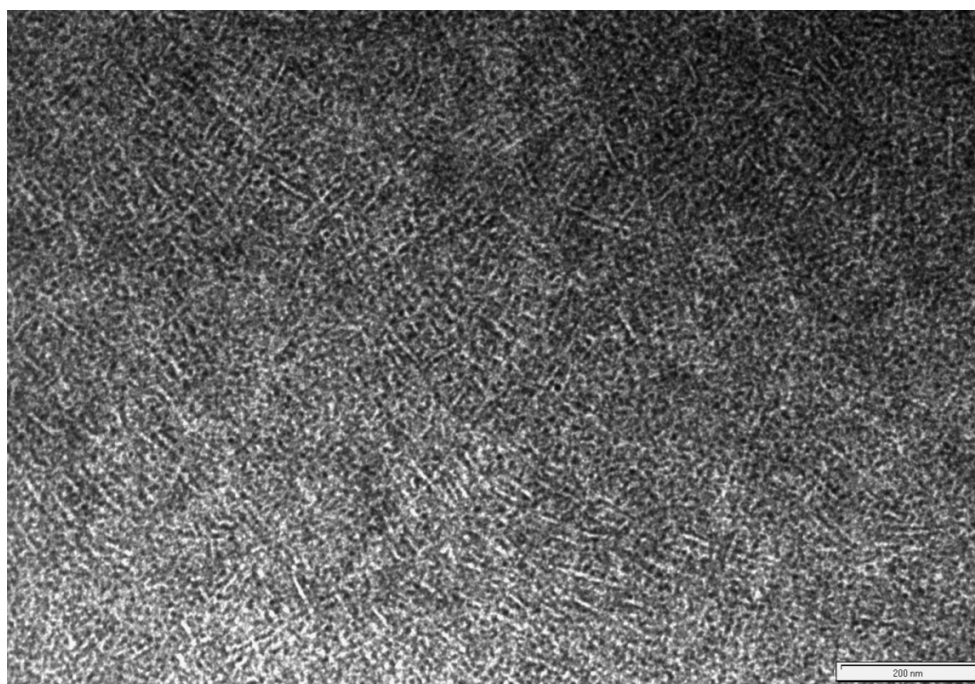


**Figura 44: Foto TEM di PBET8 con ingrandimento 65000x2**

In Figura 45 e 46 sono mostrate le foto del campione PBET8-A1 prima e dopo l'aggiunta, in fase di produzione, del terpolimero. Il prodotto senza terPP presenta poche lamelle sparse, non organizzate e lunghe, mentre si osserva che con la presenza del terpolimero le lamelle si arrangiano in una struttura ad intreccio, molto omogenea e con lamelle mediamente più corte.



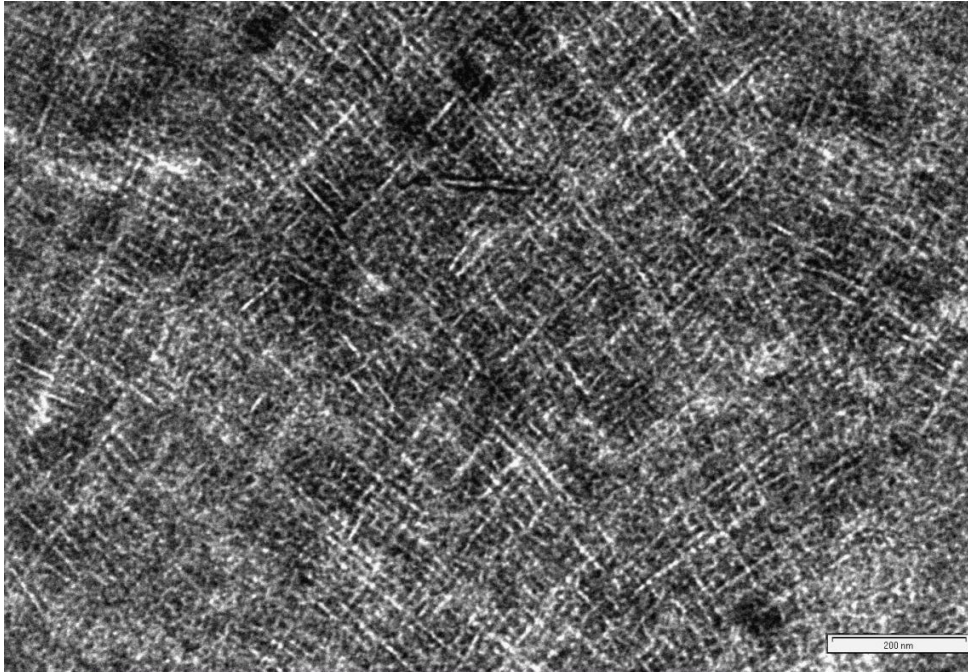
**Figura 45: Foto TEM di PBET8-A1 senza terPP con ingrandimento 65000x2**



**Figura 46: Foto TEM di PBET8-A1 con ingrandimento 65000x2**

Il campione PBET8-A2 (Figura 47) ha una morfologia del tutto simile a quella del campione PBET8-A1 con terPP. Come differenza si nota una minore omogeneità della

struttura lamellare; questo dato viene riscontrato anche dalla prova Cut&Stick in una minore capacità di giunzione rispetto al prodotto commerciale (vedi paragrafo 3.2.1). Ciò è sicuramente dovuto ad una peggiore omogeneizzazione in impianto pilota rispetto all'impianto industriale.



**Figura 47: Foto TEM di PBET8-A2 con ingrandimento 65000x2**

Come già detto, nessuno dei campioni esaminati presenta organizzazione lamellare in sferuliti. Le lamelle sono organizzate in modo da mantenere una certa mobilità e non vi sono domini cristallini completamente separati da domini amorfi ma le diverse fasi si sviluppano omogeneamente nel campione.

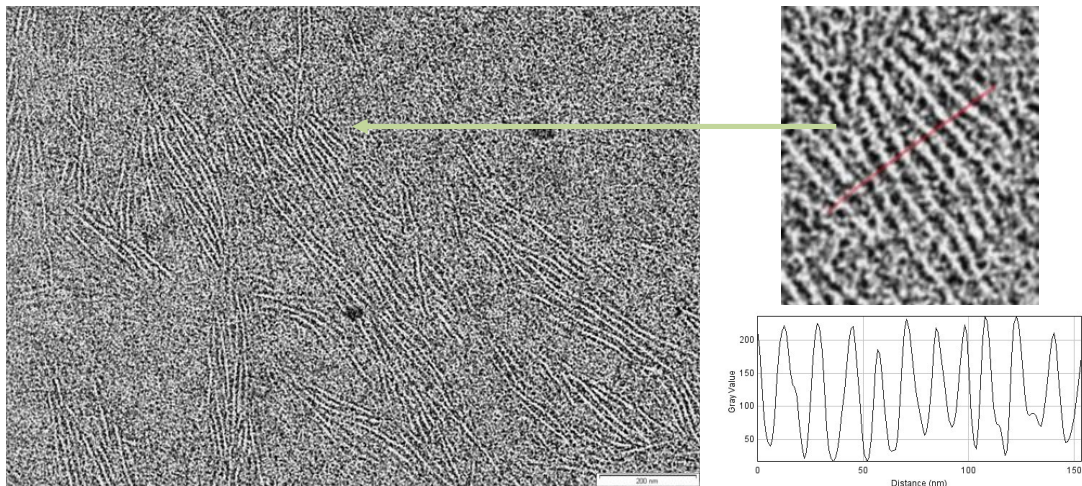
### ***Confronto TEM-SAXS***

Dall'immagine TEM del campione PBET5 si è voluto calcolare il valore del Long Period per vedere se il risultato corrispondeva con quello ottenuto dall'analisi SAXS (paragrafo 4.1.1).

Nell'immagine in Figura 48, è stata scelta una zona in cui le lamelle fossero ben accatastate; dopodiché con un programma di immagine è stata calcolata la scala dei grigi lungo la linea rossa in Figura 48 in alto a destra. Si è così ottenuto un grafico “scala dei grigi vs distanza” (Figura 48 in basso a destra). Facendo il rapporto fra la lunghezza



analizzata e il numero di picchi “positivi” (in essa contenuti) si è ricavato il valore di 10 nm corrispondente al Long Period, ovvero alla media della somma degli spessori delle fasi cristallina ed amorfa. Questo valore corrisponde a quello ricavato all’analisi SAXS di 10.3 nm. Si conferma così l’omogeneità del campione.



**Figura 48: Foto TEM di PBET5 con ingrandimento 65000x2 per il calcolo del Long Period**

Si conferma inoltre che non si sono ottenuti risultati accettabili dal calcolo della distribuzione degli spessori lamellari nell’analisi SAXS dei campioni PBET8, PBET8-A1 e PBET8-A2 a causa del fatto che le lamelle dei prodotti non sono allineate e accatastate.

#### **4.1.6. Analisi AFM**

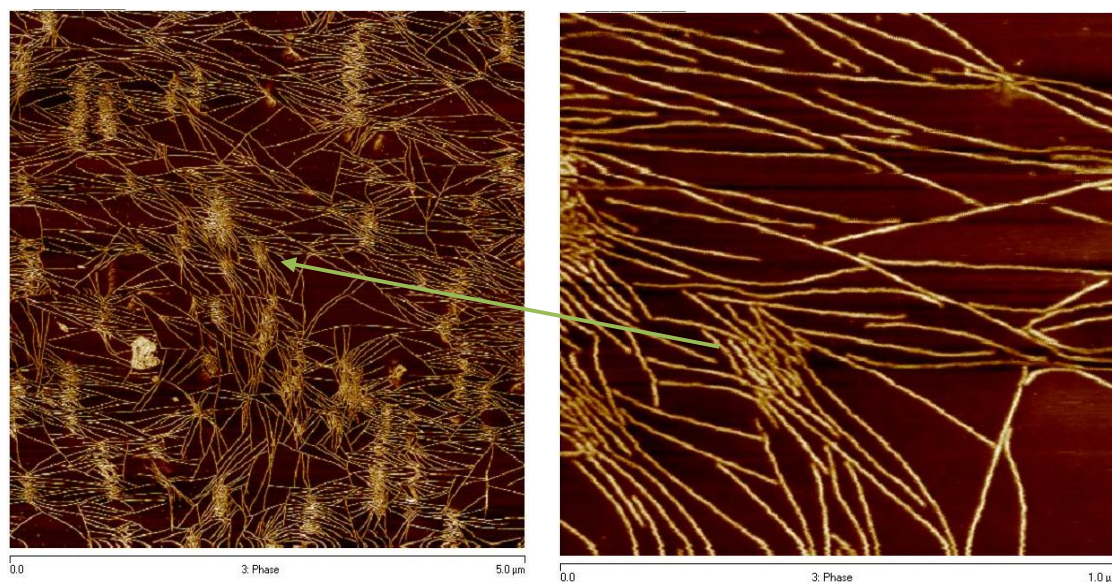
Attraverso l’analisi al microscopio a forza atomica è stato possibile registrare immagini a diversa risoluzione (da 20  $\mu\text{m}$  a 500 nm) dello stesso punto del campione al fine di monitorare la crescita lamellare e comprendere il ruolo del terPP nella cristallizzazione del prodotto.

Per le misure sono state preparate le placchette dei campioni PBET8 e PBET8-A2 dello spessore di 1 mm per stampaggio a compressione con metodo ISO 8986-2.

Di ogni campione è stata ottenuta una superficie sufficientemente liscia per l’analisi con un microtomo criogenico. Questo strumento lavora ad una temperatura inferiore alla temperatura di transizione vetrosa del campione: nel nostro caso si è lavorato a  $-70^{\circ}\text{C}$ .

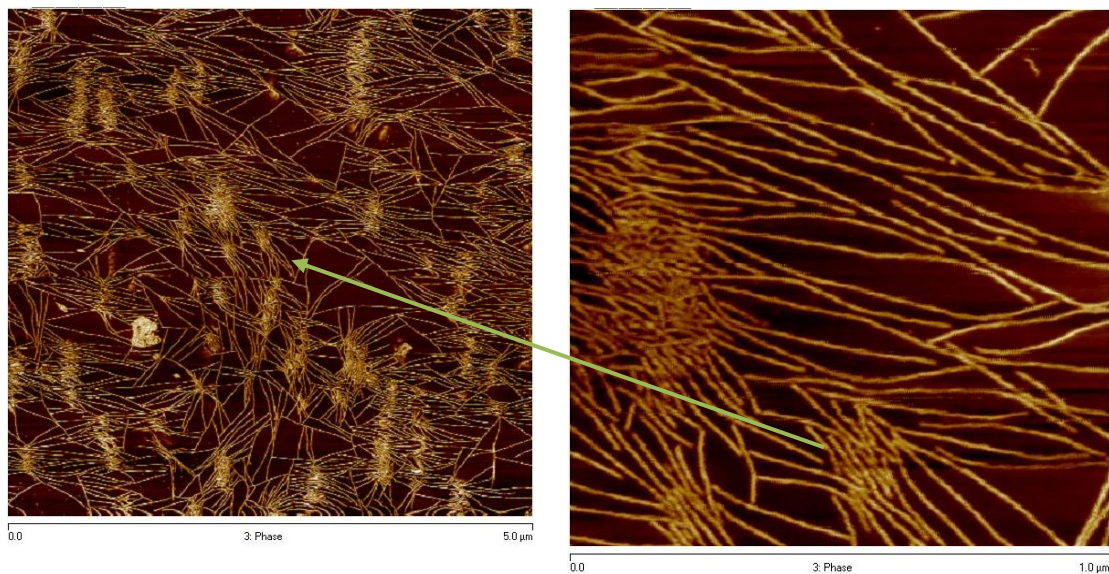
Questo permette di mantenere intatta la morfologia del campione e di migliorare le condizioni di taglio, che su un materiale gommoso risulterebbero più difficoltose. La superficie esaminata deve essere altresì pulita e per questo si analizza una sezione del bulk della placchetta, che permette inoltre di ottenere informazioni sulla morfologia interna del campione e non della superficie.

I campioni PBET8 e PBET8-A2 sono stati analizzati a diversi tempi di invecchiamento: subito dopo la preparativa AFM ( $t = 0$  h), dopo 8 h e dopo 24 h. Le immagini raccolte sono mostrate in Figura 49, 50, 51, 52, 53 e 54.

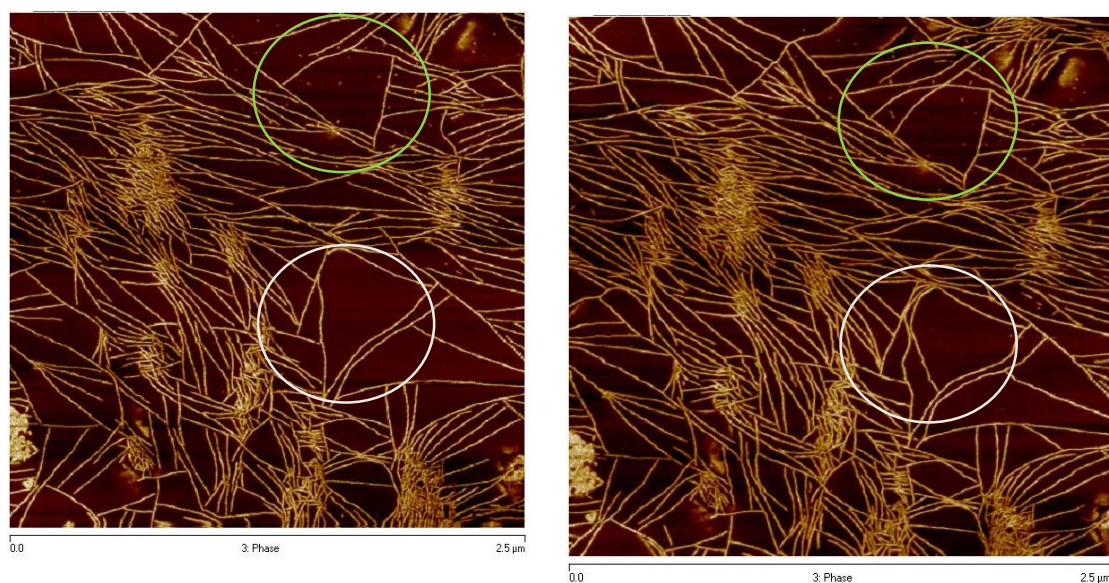


**Figura 49:** Immagini AFM del campione PBET8 a  $t=0$ h, con risoluzione di 5 μm (a sinistra) e 1 μm (a destra)



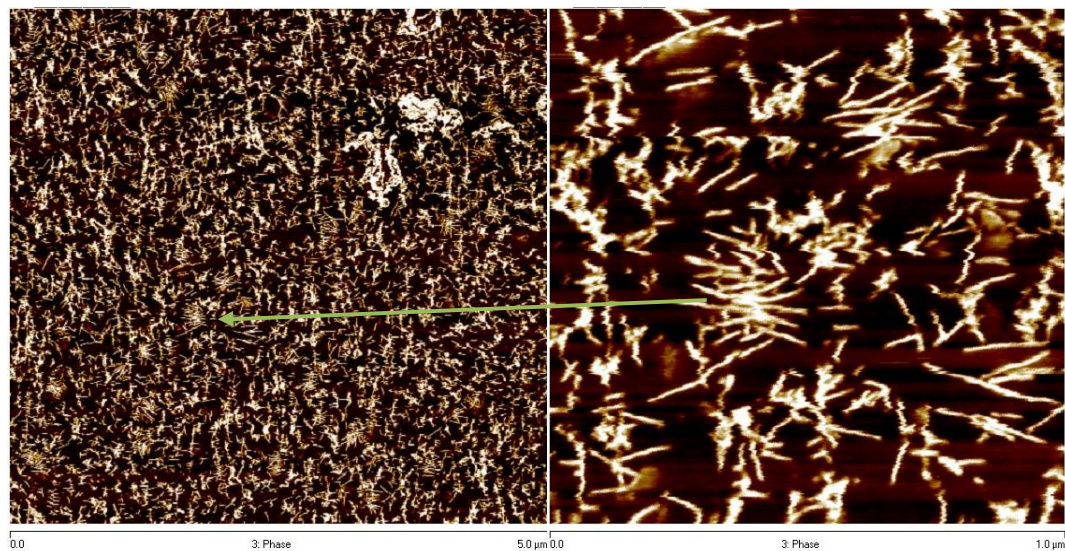


**Figura 50: Immagini AFM del campione PBET8 a  $t=24h$ , con risoluzione di  $5\ \mu m$  (a sinistra) e  $1\ \mu m$  (a destra)**

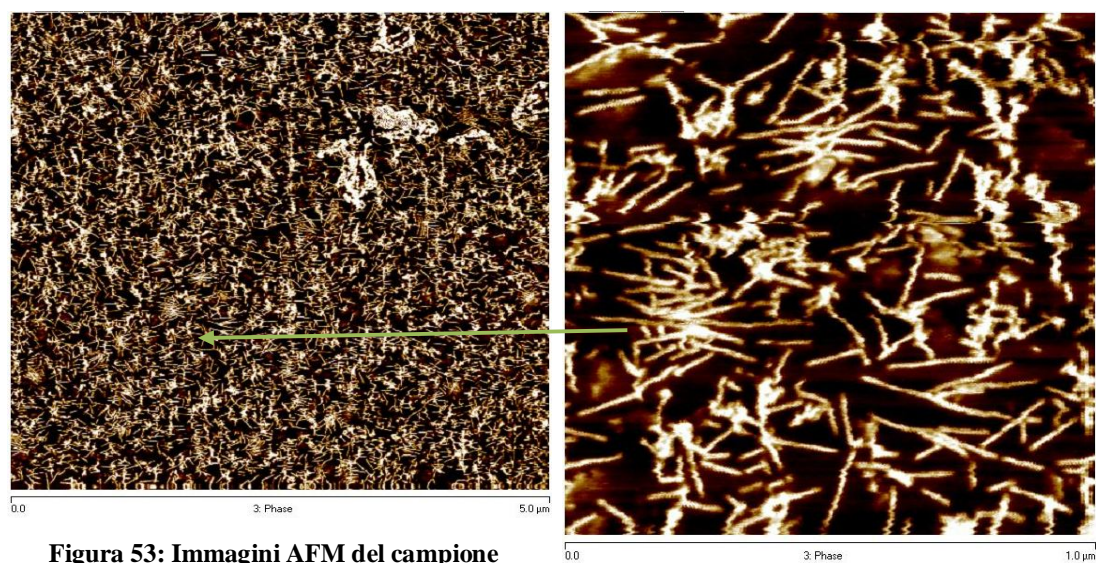


**Figura 51: Immagini AFM del campione PBET8 con risoluzione di  $2.5\ \mu m$  a  $t=0h$  (a sinistra) e a  $t=24h$  (a destra): in evidenza zone in cui si riscontra la crescita lamellare.**



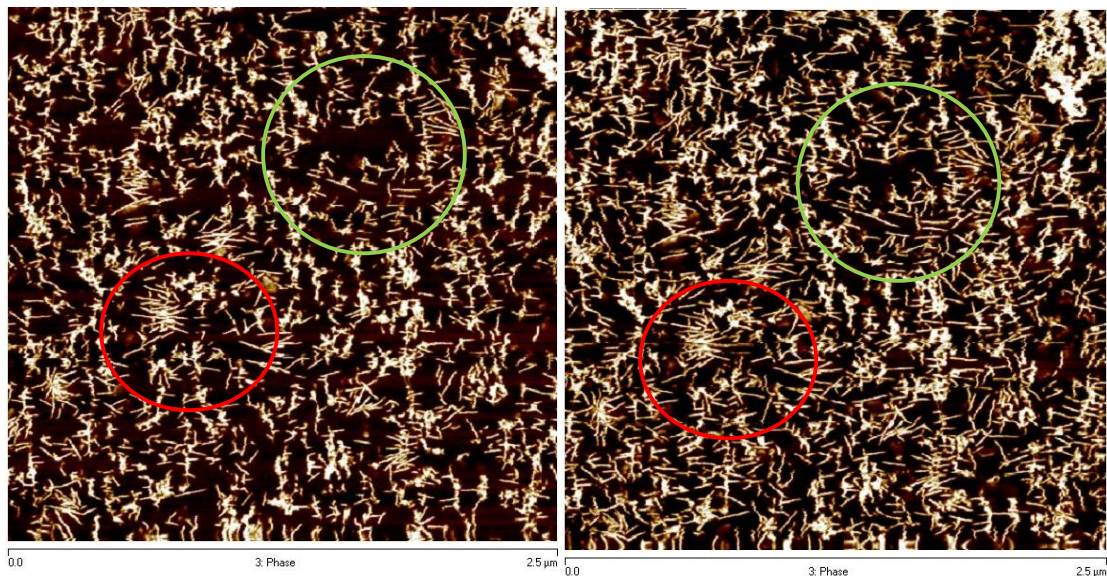


**Figura 52: Immagini AFM del campione PBET8-A2 a  $t=0h$ , con risoluzione di 5  $\mu m$  (a sinistra) e 1  $\mu m$  (a destra)**



**Figura 53: Immagini AFM del campione PBET8-A2 a  $t=24h$ , con risoluzione di 5  $\mu m$  (a sinistra) e 1  $\mu m$  (a destra)**

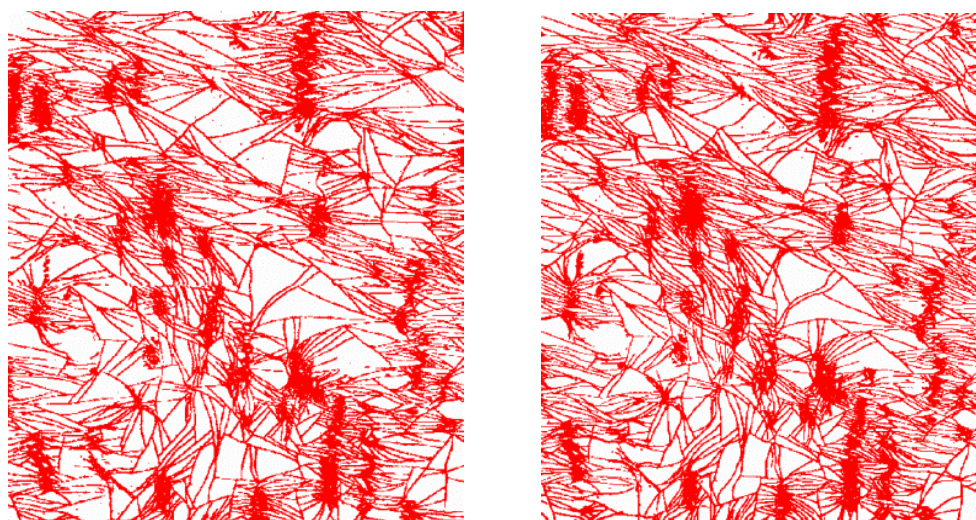




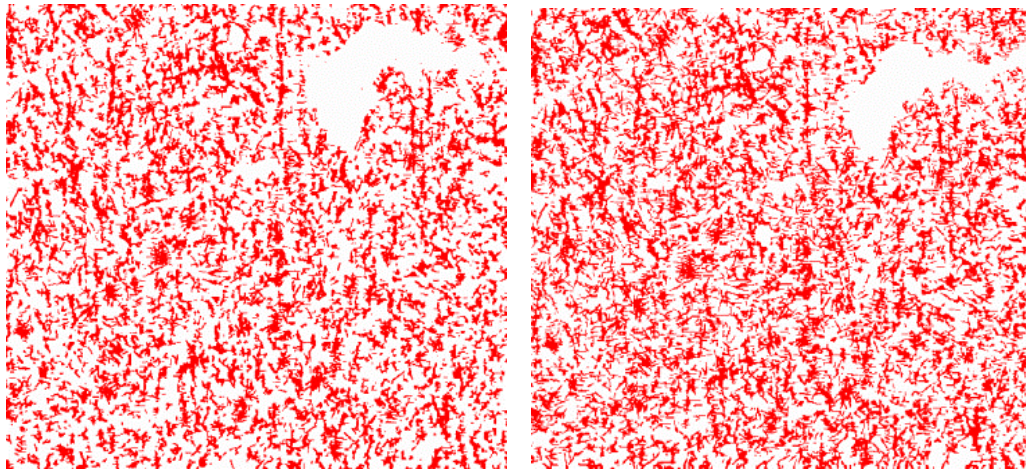
**Figura 54: Immagini AFM del campione PBET8-A2 con risoluzione di  $2.5\ \mu\text{m}$  a  $t=0\text{h}$  (a sinistra) e a  $t=24\text{h}$  (a destra): in evidenza zone in cui si riscontra la crescita lamellare.**

Grazie a un software di analisi di immagine (Image Analysis 3.2) che ha permesso di rielaborare e filtrare le immagini ottenute, è stato possibile valutare:

- l'incremento dell'area occupata dalle lamelle tra il tempo 0 h e 24 h. È risultato che il campione PBET8 (Figura 55) ha un incremento dell'area occupata del 2.28% mentre il campione PBET8-A2 (Figura 56) del 2.69%. Si è osservato che questo incremento è dovuto alla crescita delle lamelle e non alla formazione di nuovi centri di nucleazione, che vediamo già presenti al tempo 0 h;



**Figura 55: Immagini AFM del campione PBET8 a  $t=0\text{h}$  (a sinistra) e a  $t=24\text{h}$  (a destra) per il calcolo dell'area occupata**



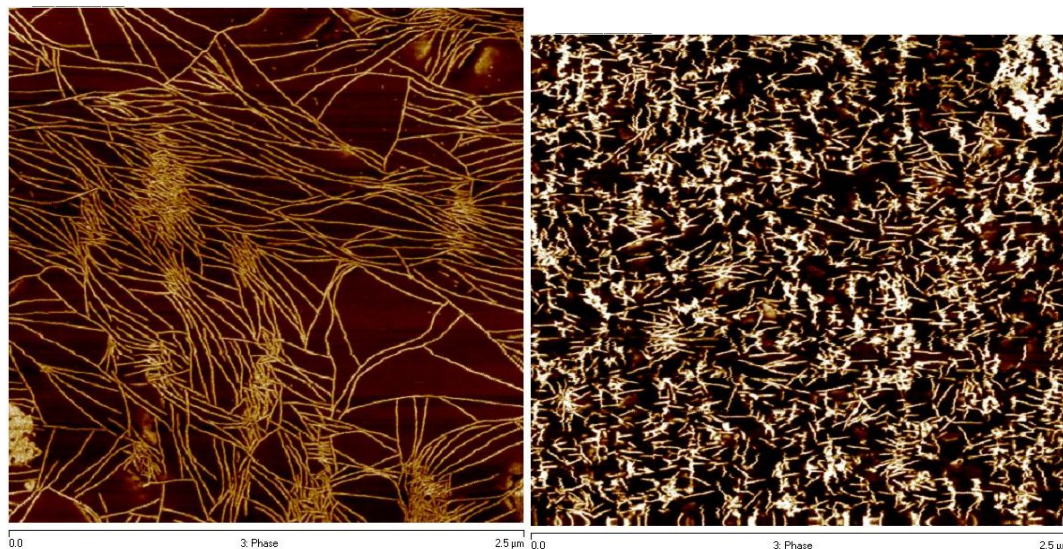
**Figura 56: Immagini AFM del campione PBET8-A2 a  $t=0h$  (a sinistra) e a  $t=24h$  (a destra) per il calcolo dell'area occupata**

- l'incremento della lunghezza media delle lamelle tra il tempo 0 h e 24 h. Per entrambi i campioni è risultato essere del 53%;
- la lunghezza media delle lamelle al tempo 24 h. Il campione PBET8 ha lamelle più lunghe ( $0.62 \mu m$ ) del campione PBET8-A2 ( $0.20 \mu m$ ).

Confrontando le immagini dei due campioni (Figura 57) osserviamo che:

1. presentano una differente morfologia (come già visto dalle immagini TEM nel paragrafo 4.1.5): il campione PBET8 ha meno centri di nucleazione ma più grandi e le lamelle sono più lunghe;
2. l'incremento della lunghezza delle lamelle è simile;
3. l'entità della crescita lamellare è differente a causa del diverso tipo di nucleazione;
4. il grado di cristallinità raggiunto dopo le 24 h è simile, dato che le aree occupate dalle lamelle sono simili.





**Figura 57: Immagini AFM dei campioni PBET8 (a sinistra) e PBET8-A2 (a destra) con risoluzione di 2.5  $\mu\text{m}$  a  $t=24\text{h}$**

Date le precedenti considerazioni, si ritiene che il terPP presente nel campione PBET8-A2 sia in grado di generare un maggior numero di centri di nucleazione, ma di dimensioni inferiori, velocizzando la cristallizzazione del prodotto.

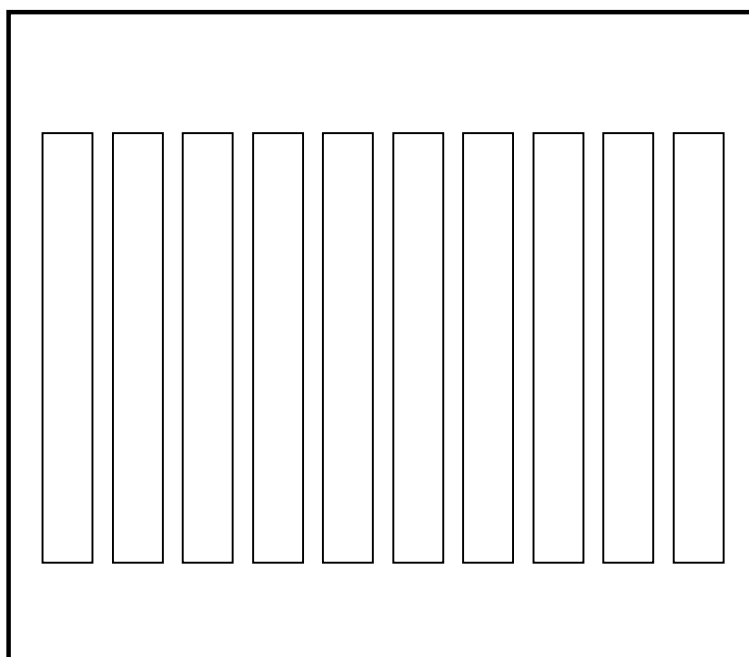
Il valore di cristallinità finale non viene influenzato perchè anche se i centri di nucleazione sono più numerosi, le lamelle crescono meno in lunghezza rispetto a quelle del campione PBET8 (senza terPP) e il valore di area occupata dalle lamelle per i due campioni rimane simile.

## 4.2. Studio del fenomeno legato alla struttura

### 4.2.1. Prova Cut&Stick

Il Cut&Stick (in italiano letteralmente taglia e incolla) è una delle proprietà peculiari dei materiali studiati, ovvero se si prende una placchetta e la si taglia, si possono riattaccare i lembi recisi senza l'ausilio di colle o di saldature. Il fenomeno sfrutta la bassa cristallinità dei campioni e la mobilità delle loro catene polimeriche quando sono sottoposte a stress meccanico come un taglio.

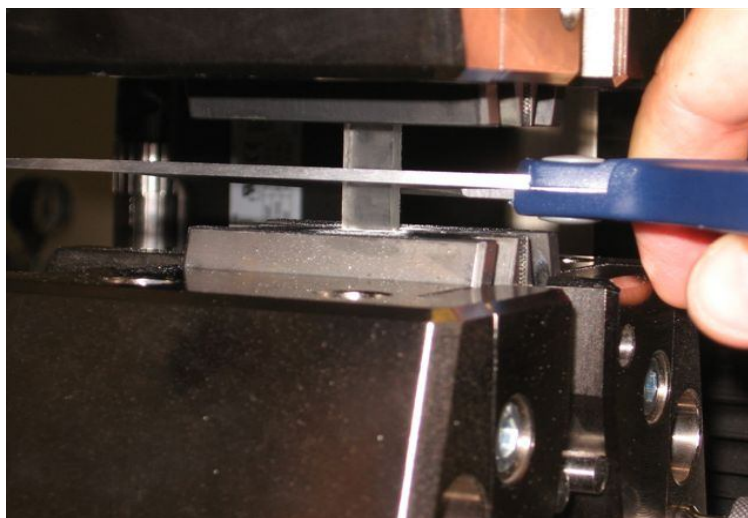
Le prove sono state eseguite secondo il metodo interno LyondellBasell. Di ogni campione si prepara una laminetta di dimensioni  $120 \times 120 \times 4$  mm per stampaggio a compressione con metodo ISO 8986-2. Dalla laminetta si fustellano 10 provini come indicato in Figura 58, le cui dimensioni devono rispettare le seguenti specifiche: spessore  $4.0 \pm 0.2$  mm, lunghezza  $80 \pm 2$  mm, larghezza  $10 \pm 0.2$  mm.



**Figura 58: Schema di una laminetta fustellata**

Prima del test, le laminette vengono lasciate a temperatura ambiente per 10 giorni in modo da essere sicuri che i campioni siano in forma stabile e matura.

Il provino viene fissato ai morsetti dello strumento per la prova di trazione (tipo Instron) affinché la distanza tra i due morsetti sia di  $20 \pm 1$  mm. Con una forbice si taglia esattamente a metà del tratto utile, come in Figura 59.



**Figura 59: Taglio del provino**

Dopo il taglio (2 secondi) viene applicata una pressione di  $20 \pm 1$  N per 1 min sulla sezione tagliata. Si toglie il provino dai morsetti e lo si lascia a riposo per 60 min.

Si procede quindi alla classica prova di trazione in cui si imposta una velocità di sforzo di 500 mm/min costante. Si ottiene una curva stress-strain da cui si calcolano i punti di carico e allungamento a rottura.

Sono stati testati i campioni PBET4, PBET8 e PBET8-A1. Dalla prova è risultato che il campione PBET4 ha una forza e allungamento dopo il taglio nulla o molto bassa, infatti l'unico provino che si è attaccato ha dato un valore di carico a rottura di 0.99 Mpa e di allungamento a rottura del 10%.

Anche i provini dei campioni PBET8 e PBET8-A1 sono stati tutti sottoposti alla stessa prova di trazione dopo il taglio con risultati positivi, ovvero con valori di allungamento alla rottura medio molto interessanti. I valori medi su tutte le prove sono riportati in Tabella 16.

**Tabella 16: Risultati della prova *Cut&Stick***

	<b>PBET4</b>	<b>PBET8</b>	<b>PBET8-A1</b>
<b>Carico a rottura (Mpa)</b>	0.99	1.5 ± 0.03	1.6 ± 0.03
<b>Allungamento a rottura (%)</b>	10	220 ± 51	260 ± 110

La proprietà di Cut&Stick è legata ad un'alta percentuale di etilene nei copolimeri e alla presenza del terPP nei campioni. Infatti PBET8 e PBET8-A1 che contengono l'8% in peso di C2 possiedono questa proprietà mentre PBET4 che contiene il 4.1% in peso di etilene non è in grado di auto saldarsi.

Le differenze dei valori ottenuti per i campioni PBET8 e PBET8-A1 sono attribuiti alla presenza del terPP, in grado di aumentare nel campione PBET8-A1 la capacità di auto-saldatura.

#### **4.2.2. Analisi FTIR ATR**

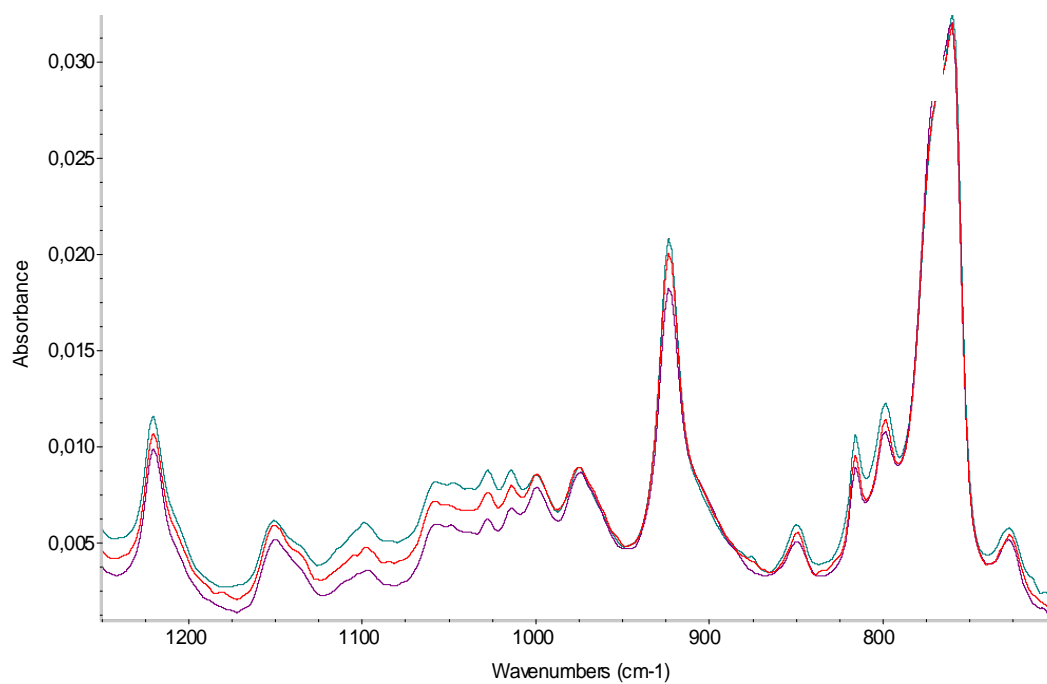
Grazie alla prova Cut&Stick è stato possibile valutare la capacità di auto-saldatura dei materiali in esame. Mediante la tecnica ATR si è voluta studiare la struttura superficiale nelle sezioni sottoposte al taglio per osservare eventuali cambiamenti strutturali subito dopo il taglio. Questo è stato possibile in quanto la tecnica ATR permette di ottenere spettri IR dei primi 5 µm circa della superficie di un materiale.

Come nella prova precedente (paragrafo 4.2.1), sono stati analizzati i campioni PBET4, PBET8 e PBET8-A1 perchè rappresentativi di tre diverse strutture: il campione PBET4 presenta le forme cristalline I e I' ed è senza terPP, il campione PBET8 è in forma I' ed è senza terPP, il campione PBET8-A1 è in forma I' e contiene terPP. PBET8 è stato scelto come riferimento rispetto agli altri due campioni perchè presenta caratteristiche comuni con entrambi.

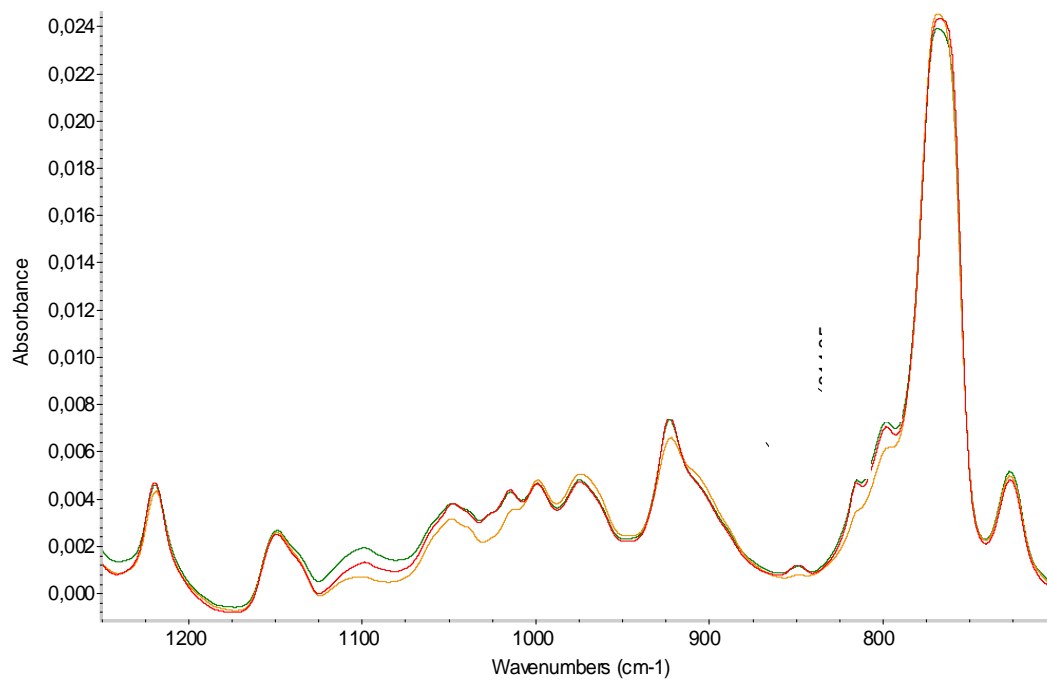
Sono state preparate le placchette dei campioni PBET4, PBET8 e PBET8-A1 dello spessore di 2 mm per stampaggio a compressione con metodo ISO 8986-2. Di ogni laminetta è stata tagliata una sezione la cui superficie è stata analizzata subito dopo il taglio e dopo diversi tempi di invecchiamento per osservare eventuali variazioni.

#### ***Variazione del grado di cristallinità***

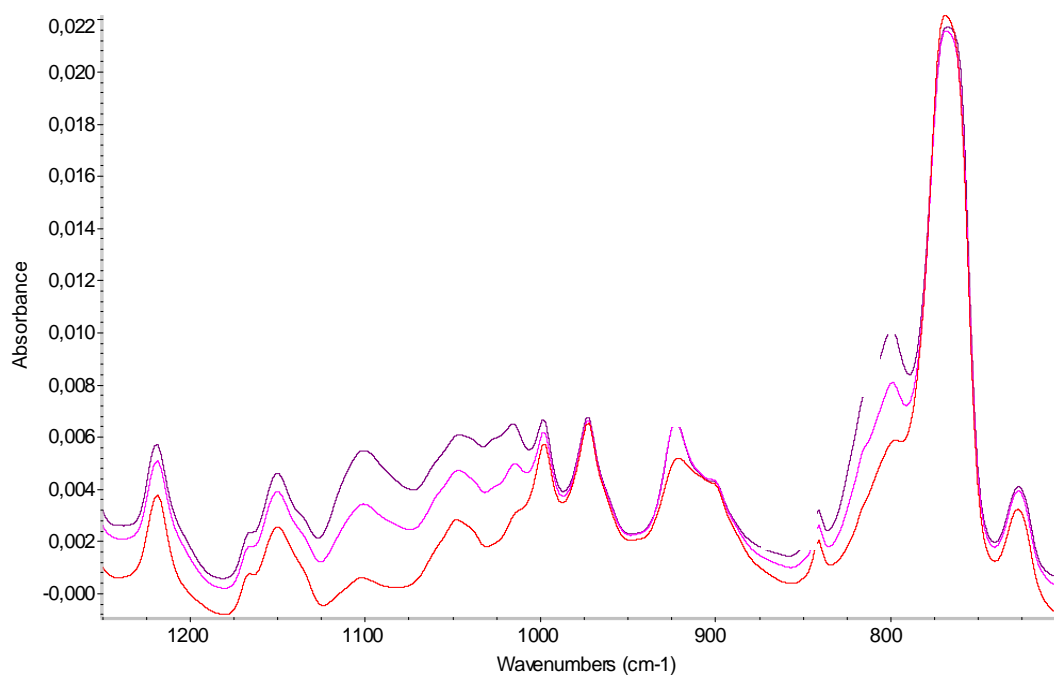
Gli spettri ATR raccolti per ogni campione sono riportati in Figura 60, 61 e 62.



**Figura 60: Spettri ATR del campione PBET4 registrati a  $t=0$  min (viola),  $t=18$  min (rosso) e  $t=1$  giorno (verde)**



**Figura 61: Spettri ATR del campione PBET8 registrati a  $t=0$  min (giallo),  $t=90$  min (rosso) e  $t=360$  min (verde)**



**Figura 62: Spettri ATR del campione PBET8-A1 registrati a t=0 min (rosso), t=150 min (fuxia) e t=420 min (viola)**

Gli spettri ATR dei campioni mostrano che all'aumentare del tempo di invecchiamento le bande a 1025, 1014, 923, 849, 817, 798  $\text{cm}^{-1}$  aumentano di intensità, ad indicare un aumento di cristallinità del campione. Come nello studio FTIR sui film dei campioni a diversi tempi di invecchiamento (paragrafo 4.1.2), si è valutato l'incremento di cristallinità grazie al rapporto Rca fra l'intensità del picco a 923  $\text{cm}^{-1}$  e quella del picco a 918  $\text{cm}^{-1}$ . I valori delle intensità delle bande sono stati calcolati tramite curve fitting calcolato con il package GRAMS v8 della Thermo Galactic.

I risultati delle prove ATR sulle superfici appena tagliate e a diversi tempi di invecchiamento sono riportati in Tabella 17 e Figura 63.



Tabella 17: Risultati dei rapporti Rca nel tempo

	<i>PBET4</i>	<i>PBET8</i>	<i>PBET8-A1</i>
t (min)	Rca	Rca	Rca
0	1.3118	0.5426	0.5564
18	1.6931		
30		0.6800	
60	1.8406	0.7677	
90		0.8522	
96	1.8298		
120		0.8466	0.8838
128	2.2484		
150			0.9189
300		0.8124	
330			0.9582
360		0.8386	
420			0.9836

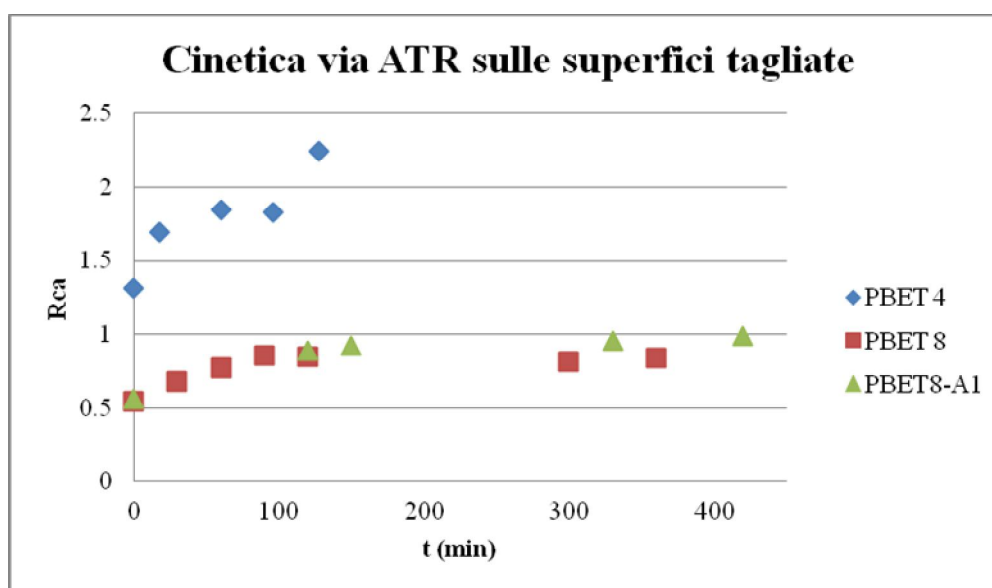


Figura 63: Cinetica di cristallizzazione nella prova ATR di Cut&Stick dei campioni PBET4, PBET8, PBET8-A1

Nello spettro ATR relativo al campione PBET4 si osserva un aumento della cristallinità nel tempo sulla superficie tagliata, dal punto iniziale in cui è già presente la banda a  $923\text{ cm}^{-1}$  relativa alla fase cristallina. Il taglio di forbice produce una locale diminuzione della cristallinità del campione dovuta all'attrito (Figura 63).

Anche i campioni PBET8 e PBET8-A1 mostrano un aumento di cristallinità nel tempo molto simile tra loro (Figura 63). In seguito al taglio, il loro livello di cristallinità è molto inferiore rispetto al campione PBET4 ( $R_{ca} \sim 0.55$  e  $R_{ca} = 1.3118$  rispettivamente). Quindi si suppone che la mobilità delle catene polimeriche dei campioni PBET8-A1 e PBET8 sia maggiore di quella del campione PBET4.

Riportandoci al risultato della prova Cut&Stick, la capacità di auto-saldatura delle superfici appena tagliate può essere spiegata dalla alta mobilità delle catene polimeriche, ottenuta applicando un attrito che riporta il campione in uno stato di minore cristallinità, che ne permette una diffusione fra superfici tagliate messe a contatto. La successiva cristallizzazione delle catene fornisce la resistenza a rottura.

I campioni qui studiati conservano il profilo di cinetica di cristallizzazione riscontrato nei film analizzati all'IR e raggiungono un plateau dopo circa 2-3 h dal taglio. Anche i valori finali di cristallizzazione sono paragonabili ai risultati ottenuti sui film dei campioni analizzati con tecnica FTIR.

### ***Riproducibilità del taglio***

Si è verificata la riproducibilità del taglio con la forbice analizzando diverse superfici appena tagliate del campione PBET8-A1 (prodotto commerciale). I risultati ottenuti sono raccolti in Tabella 18.

**Tabella 18: Variabilità del taglio per le diverse superfici appena tagliate del campione PBET8-A1**

<b>N° campione</b>	<b>Rca</b>
1	0.6771
2	0.6316
3	0.6367
4	0.6459
5	0.6167
6	0.7250
7	0.5546
8	0.6410
9	0.6647
10	0.5787
11	0.5653
12	0.6652
13	0.6250
14	0.6518
15	0.7346
16	0.6309
17	0.6006
18	0.6179
19	0.6001
20	0.5430
<b>Media</b>	0.6303
<b>Deviazione Standard</b>	0.0501

### 4.3. Confronto dei risultati ottenuti con le diverse tecniche utilizzate

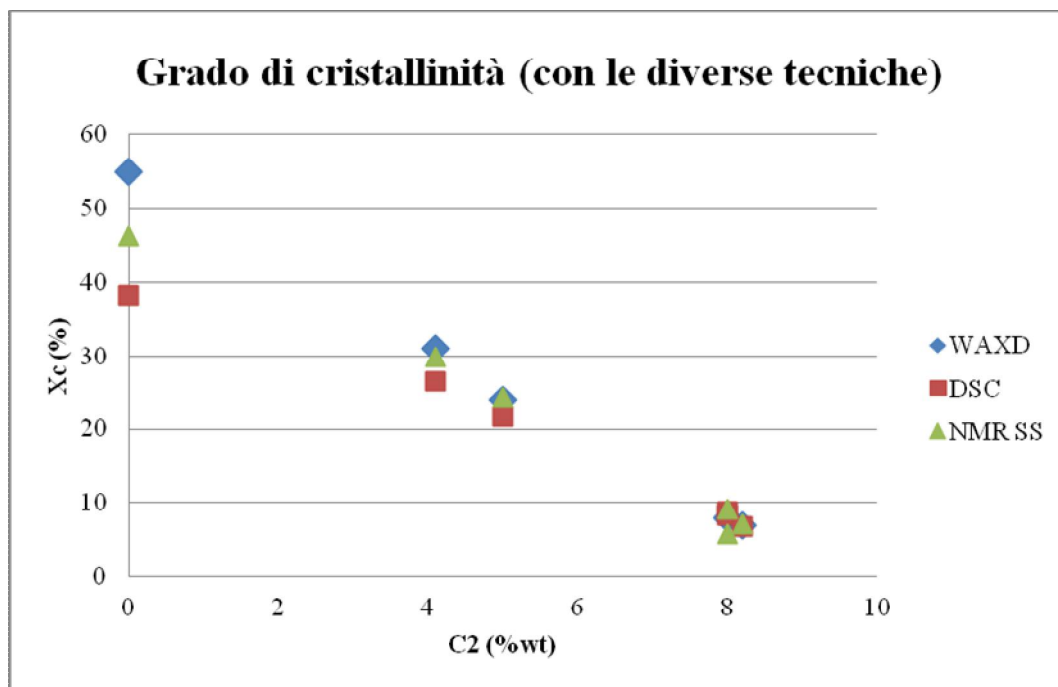
Con le tecniche WAXD, FTIR e DSC si riscontra che i campioni appena raffreddati dal fuso sono in fase amorfa e con l'invecchiamento a temperatura ambiente aumenta il grado di cristallinità. Dopo 10 giorni il copolimero è maturo e stabile. Nei campioni PBET8-A1 e PBET8-A2 appena raffreddati dal fuso l'unica forma cristallina presente è attribuita al terPP.

Le analisi FTIR e DSC permettono di distinguere le due forme cristalline I e I', nei campioni PBET4 e PBET5.

La percentuale di cristallinità ( $X_c$ ) dei campioni diminuisce all'aumentare del C2 legato nei copolimeri. È stato possibile ricavare il valore di  $X_c$  dalle analisi WAXD, DSC e NMR SS (Tabella 19) ottenendo profili di  $X_c$  vs C2 simili, come mostrato in Figura 64.

**Tabella 19: Confronto tra i valori di percentuale di cristallinità dei campioni, ottenuti con tecniche diverse**

	HOMO	PBET4	PBET5	PBET8	PBET8-A1	PBET8-A2
<b>C2 (%wt)</b>	0	4.1	5	8	8	8.2
<b><math>X_c</math> (%) WAXD</b>	55	31	24	8	8	7
<b><math>X_c</math> (%) DSC</b>	38	27	22	9	8	7
<b><math>X_c</math> (%) NMR SS</b>	46	30	24	9	6	7



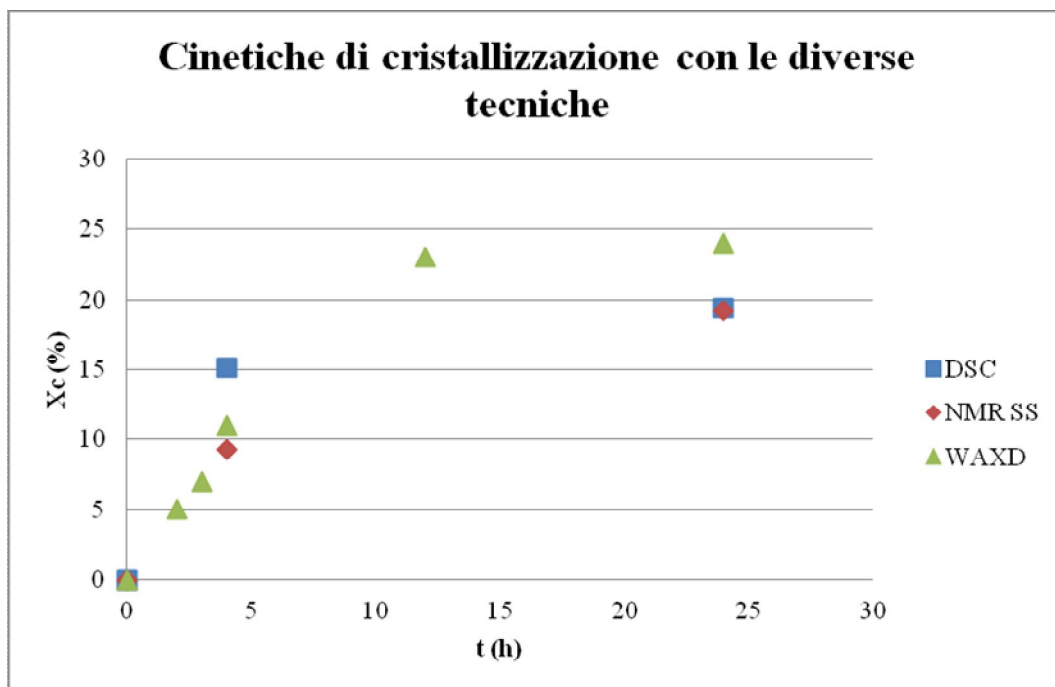
**Figura 64: Grado di cristallinità in funzione del contenuto di C2 dei campioni**

Si è osservato che il profilo della cinetica di cristallizzazione del campione PBET5 ottenuto con le tecniche WAXD, FTIR, DSC e NMR SS è simile.

In Tabella 20 e Figura 65 sono mostrati i risultati del grado di cristallinità nel tempo del campione PBET5. I risultati delle analisi FTIR non vengono riportati perché il grado di cristallinità del campione era stato valutato grazie al rapporto Rca, il cui valore non è confrontabile con quello di Xc.

**Tabella 20: Valori del grado di cristallinità nel tempo del campione PBET5 ricavati con tecniche diverse**

	<i>WAXD</i>	<i>DSC</i>	<i>NMR SS</i>
<b>t (h)</b>	<b>Xc (%)</b>	<b>Xc (%)</b>	<b>Xc (%)</b>
<b>0</b>	0	0	0
<b>2</b>	5		
<b>3</b>	7		
<b>4</b>	11	15	9
<b>12</b>	23		
<b>24</b>	24	19	19
<b>240</b>	24	21	



**Figura 65: Grado di cristallinità in funzione del tempo di invecchiamento del campione PBET5**



## CONCLUSIONI E PROSPETTIVE

Questo lavoro di tesi ha avuto come obiettivo la correlazione fra la struttura e le proprietà di copolimeri 1-butene/etilene da catalisi metallocenica.

Grazie alle analisi WAXD, FTIR, DSC e NMR SS si è osservato che la presenza di etilene copolimerizzato random diminuisce la velocità di cristallizzazione e il grado di cristallinità dei campioni. Ne consegue che diminuisce la temperatura di fusione, diminuisce la durezza e aumentano le proprietà elastiche dei copolimeri.

L'etilene copolimerizzato, oltre ad influire sul grado di cristallinità, modifica anche la forma di organizzazione delle catene polimeriche: l'HOMOPB maturo è in forma I, i campioni con circa il 5%wt di C2 sono in forma I e I', i campioni con l'8%wt di C2 presentano come forma cristallina la fase I'.

La forma I' viene definita in letteratura come una forma imperfetta della fase I. Grazie alle analisi WAXD, SAXS, TEM si conferma che non è possibile discriminare la struttura delle forme I e I'. Le uniche differenze riscontrate sono la temperatura di fusione (ricavata con analisi DSC) che varia di circa 10°C, e il profilo degli spettri IR.

Come studio futuro, si propone di impiegare altre tecniche di NMR SS, oltre agli esperimenti  $^{13}\text{C}$  Single Pulse Excitation e  $^{13}\text{C}$  CPMAS, per studiare le forme I e I', la loro organizzazione tridimensionale, il loro evolversi nel tempo e le possibili differenze fra esse esistenti.

È stato studiato il ruolo del terPP nel velocizzare la cinetica di cristallizzazione dei prodotti, senza influire sul grado di cristallinità finale. Il fenomeno è stato osservato e monitorato con la tecnica FTIR, confermando i risultati ottenuti con l'analisi WAXD e DSC.

Inoltre grazie allo studio AFM, si è potuta attribuire la capacità del terPP di velocizzare la cristallizzazione al fatto che esso è in grado di generare un maggior numero di centri di nucleazione, rispetto al prodotto senza terPP. Il valore di cristallinità finale non viene influenzato perchè i centri di nucleazione sono più numerosi e le lamelle crescono meno in lunghezza rispetto a quelle del campione senza terpolimero e il grado di cristallinità rimane simile.



Una delle proprietà peculiari di questi campioni è la capacità di risaldarsi dopo il taglio (Cut&Stick). Il fenomeno è stato studiato via ATR analizzando le superfici tagliate dei campioni. L'alta mobilità delle catene polimeriche, ottenuta applicando un attrito che riporta il campione in uno stato di minore cristallinità, ne permette una diffusione fra superfici tagliate messe a contatto. La successiva cristallizzazione delle catene fornisce la resistenza a rottura.

Maggiore è la mobilità delle catene (maggiore contenuto di etilene nel copolimero) e migliore è la capacità di auto saldatura del campione.

Questa proprietà è inoltre influenzata dalla presenza del terPP. La prova meccanica di Cut&Stick ha dato un risultato migliore per il campione che conteneva il terpolimero. Il risultato si può spiegare con il fatto che il campione con il terPP ha un maggior numero di lamelle per area e anche più corte, come è emerso dalle analisi AFM e TEM, e quindi una maggiore possibilità di diffusione delle catene fra le superfici tagliate messe a contatto.

Altra variante riscontrata nelle prove Cut&Stick è l'omogeneizzazione dei campioni. Il prodotto da impianto industriale, più omogeneo, ha una migliore capacità di auto-saldatura.

Durante il lavoro di tesi è stato elaborato un metodo che valuta l'incremento del grado di cristallinità nel tempo da uno spettro IR, con una preparativa del campione più veloce, un tempo di misura più breve e un costo inferiore rispetto alla tecnica WAXD.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] G. Natta, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mazzanti, P. Pino, G. Moraglio, *J Am Chem Soc*, **77**, 1708 (1955).
- [2] [www.treccani.it](http://www.treccani.it), data consultazione 17/6/12
- [3] R. L. Miller, V. F. Holland, *Polym. Lett.* **1964**, 2, 519-521.
- [4] G. Goldbach, G. Peitscher, *Polym. Lett.*, **6**, 783-788 (1968).
- [5] S.Y.Choi, J. P. Rakus, J. L. O'Toole, *PIA Third Annual Conference* (1965).
- [6] R. M. Gohil, M. J. Miles, J. Petermann, *J Macromol Sci-Phys*, **B12**, 189-201(1982).
- [7] A. Marigo, C. Marega, G. Cecchin, G. Collina, G. Ferrara, *Eur Polym J*, **36**, 131 (2000).
- [8] A. T. Jones, *J Polym Sci: Part C*, **16**, 393-404 (1967).
- [9] E. Weynant, J. M. Haudin, C. G'Sell, *Journal of Materials Science*, **17**, 1017-1035 (1982).
- [10] V. Causin, C. Marega, A. Marigo, G. Ferrara, G. Idiyatullina, F. Fantinel, *Polymer*, **47**, 4773-4780 (2006).
- [11] C. Marega, V. Causin, R. Neppalli, R. Saini, G. Ferrara, A. Marigo, *eXPRESS Polymer Letters*, **5**, 1050-1061 (2011).
- [12] F. Azzurri, G. C. Alfonso, M. A. Gómez, M. C. Martí, G. Ellis, C. Marco, *Macromolecules*, **37**, 3755-3762 (2004).
- [13] C. Marega, V. Causin, A. Marigo, R. Saini, G. Ferrara, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **10**, 3078-3084 (2010).
- [14] C. De Rosa, F. Auriemma, O. Ruiz de Ballesteros, F. Esposito, D. Laguzza, R. Di Girolamo, L. Resconi, *Macromolecules*, **42**, 8286-8297 (2009).
- [15] C. De Rosa, F. Auriemma, L. Resconi, *Angew. Chem.*, **48**, 9871-9874 (2009).
- [16] B. K. Vainshtein, *Modern Crystallography I*, Springer-Verlag, 222 (1981).
- [17] R. Hosemann, S. N. Bagchi, *Direct Analysis of Diffraction by Matter*, North Holland, Amsterdam (1962).
- [18] C. Marega, A. Marigo, C. Cingano, R. Zannetti, *Polymer*, **37**, 5549 (1996).
- [19] J. P. Luongo, R. Salovey, *Journal of Polymer Science: part A-2*, **4**, 997-1008 (1966).

- [20] P. Sharma, P. Tandon, V.D. Gupta, *European Polymer Journal*, **36**, 2629-2638 (2000).
- [21] De Rosa, comunicazione interna LyondellBasell
- [22] A. T. Jones, *J Polym Sci: Part B*, **1**, 455 (1963).
- [23] L. A. Belfiore, F. C. Schilling, A. E. Tonelli, A. J. Lovinger, F. A. Bovey, *Macromolecules*, **17**, 2561-2565 (1984).
- [24] T. Miyoshi, S. Hayashi, F. Imashiro, A. Kaito, *Macromolecules*, **35**, 6060-6063 (2002).

## **RINGRAZIAMENTI**

Desidero rivolgere un sentito ringraziamento innanzitutto al Dott. Stefano Spataro, che in tutti questi mesi mi ha sempre seguito attentamente e guidato con grande disponibilità e professionalità.

Vorrei ringraziare tutto il personale della LyondellBasell, che ha consentito lo sviluppo di questa tesi, mettendo a disposizione tempo e risorse. Particolari ringraziamenti a Isabella Camurati, Marcello Colonnese, Stefano Nascetti, Leonardo Contado, Carlo Pellicciari, Michele Ferrioli, Massimo Cenci, Marina Malusardi, Giuseppe Ferrara, Laura Ziotti, Giovanni Braga, Federica Malizia, Marco Casinelli, Roberta Selleri, Roberta Marchini e Claudio Cavalieri.

Porgo un vivo ringraziamento al Prof. Antonio Marigo e alla Prof.ssa Carla Marega che mi hanno sostenuta nel lavoro fornendomi un valido aiuto e consulenza.

Per ultimi, ma non certo meno importanti, ringrazio i miei genitori e la mia famiglia che da sempre hanno creduto nelle mie capacità, nei miei sogni e mi hanno concesso la possibilità di portare a termine un lungo percorso di studi.

**GRAZIE A TUTTI!**